材料科学与技术丛书

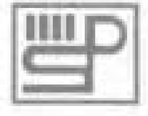
R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

（第8卷）

非铁合金的结构与性能

〔德〕K. H. 马图哈 主编

科学出版社



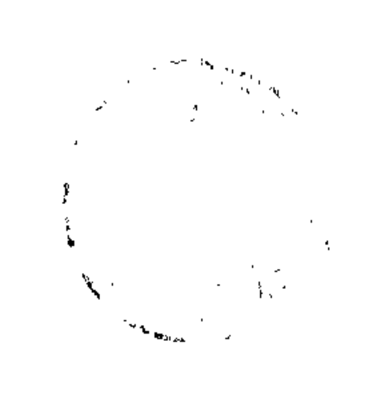
材料科学与技术丛书(第8卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

非铁合金的结构与性能

〔德〕K.H.马图哈　主编

丁道云　等译





科学出版社

1999

图字：01-97-1619号

图书在版编目(CIP)数据

非铁合金的结构与性能　第8卷/〔德〕K. H. 马图哈主编；丁道云等译. -北京：科学出版社，1999.7
(材料科学与技术丛书：第8卷)
ISBN 7-03-007116-6

Ⅰ. 非…　Ⅱ. ①马… ②丁…　Ⅲ. ①非铁金属合金-相结构 ②非铁金属合金-性能　Ⅳ. TG146

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第32966号

科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1999年8月第一版　开本:787×1092 1/16
1999年8月第一次印刷　印张:50 1/2
印数:1—3 000　字数:110 0000

定价:111.00元

Materials science and technology: a comprehensive treatment/
ed. by R. W. Cahn . . . · Weinheim; New York; Basel;
Cambridge; Tokyo; VCH.

Vol. 8. Structure and properties of nonferrous alloys. -1996

Structure and properties of nonferrous alloys/Vol. ed. ; Karl
Heinz Matucha. -Weinheim; New York; Basel; Cambridge;
Tokyo: VCH. 1996
(Materials science and technology; Vol. 8)

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

译者序

在老科学家师昌绪先生和柯俊先生及中南工业大学有关领导的支持下，我们有幸翻译本卷是一件愉快的事。正如主编所讲，本书不仅会引起高校学生、教师及材料生产者的兴趣，也是工程师们选用材料的指南。

本卷的前言、第〇章、第1章、第2章和索引由丁道云教授翻译，第3章由蒋次雪副教授翻译，第4章和第8章由李松瑞教授翻译，第5章由郑子樵教授翻译，第6章由黄健超教授翻译，第7章由黎文献教授翻译，第9章由陈存中教授翻译，第10章由潘叶金教授翻译，第11章由唐仁政教授翻译。全书由丁道云教授审校。

翻译过程中我们发现原文有极少部分内容可能不妥，译者作了注，供读者分析。

由于译者水平有限，加之时间仓促，译文中必然存在不妥和错误之处，敬希读者批评指正。

译　者

1998年2月于长沙

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术（有时称材料工程）更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷中（如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于10月18日在哥丁根（Göttingen）逝世，时年66岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾30年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde）的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院（Göttingen Academy of Arts and Sciences）主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前18卷，他亲自编著的关于相变方面的第5卷《材料的相变》于1991年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993年10月

前　言

尽管与铁和钢相比，非铁金属的消耗量较小，但非铁金属及其合金在我们生活中的几乎所有方面都起着重要的作用。缘于它们的本性以及用本丛书其它几卷中描述的方法可以改变它们的某些性能，非铁金属得到了广泛的应用。

这一卷讨论了一些重要的非铁金属的结构和性能以及主要的应用领域。这些金属涉及到人类发展史上首次使用的那些金属材料和新的材料种类，即金属间化合物，后者是当今世界范围内研究与发展的主题之一。

本书覆盖以下的论题：

——应用的主要领域，以及可能的定量信息；

——应用技术的要求；

——用材料科学与技术的基本原理来满足材料要求的方法，即描述怎样将力学原理（例如见本丛书 6 卷）和加工规律（本丛书 15 卷）应用于具体的材料以达到预期的性能；

——详细描述一些重要合金或合金系列及其应用；

——应用指南，包括重复利用以及与其它材料竞争的问题。

在这一意义上，填补了标准的物理冶金教科书与具体金属的专题论文间的鸿沟。因此，本卷不仅会引起学生、高等院校的教师以及材料生产者的兴趣，而且它也能成为那些为特定应用而选择材料的工程师们的指南。

因为在一册书中具体地论述所有的非铁金属几乎是不可能的，所以我们必须有所选择。选择不仅基于就使用量而言特定金属所具有的重要性，且基于重要的实践性能，即决定应用范围的特性。

章节的顺序不是按不同金属的产量及消耗量水平来确定的。相反地，金属的熔点才是标准，因为熔点决定了金属的某些性质。总的说来，硬度和弹性模量随熔点升高而增大，而线膨胀系数减小。

除了金属的技术方面的问题外，考虑一些经济方面的问题也是有价值的。因此，在可得到的统计材料的基础上，在前言中谈到了自 1978 年以来一些重要非铁金属的生产、消耗以及废料再生的进展。对过去的这些研究可用来导出一些涉及非铁金属未来的结论。

在大量非铁金属的结构、性能和应用方面的信息群以外，读者会有兴趣知道不同作者是怎样不同地对待“他们的”金属的。对我而言，编辑此卷的另一引人之处也在于此。

最后，感谢作者们的贡献，感谢他们的宽容与谦逊。同时要感谢我学本上

的导师、已故的哈森教授和卡恩教授的鼓励和指导。与哈森教授合作对我而言实属快事，感谢他的教导。

K.H.马图哈

Frankfurt，1995年7月

目　录

0　前言:非铁金属的一些经济见解

Karl Heinz Matucha
Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, Germany
(丁道云　译)

目　录

符号与缩语表

p_μ　利用潜力
x　重复利用比率

• p. 2 •[1]

0.1 冶炼产品

铁和某些非铁金属的冶炼产品在1880年到1980年之间总的来说产量都呈增加趋势(图0-1)。然而值得注意的是,铁的产量比图0-1中的所有的非铁金属的总产量还要大得多。非铁金属中,镍、铝、镁和钛的产量增长率最高(Matucha和Wincierz,1986)。尽管高合金钢和超合金的研究及生产开发导致了对镍的需求不断增长,而低密度金属(铝、镁、钛)的日益增长的重要性是基于它们的特性。自1960年以来,铝成为最重要的非铁金属,其次分别是铜、锌和铅。

除了技术上的原因外,世界范围内的生产、加工和消耗也取决于总的经济形势。因此,几乎所有金属的冶炼产量在1928年到1933年间都有所下降。另一方面来讲,二战结束时,冶炼产量也有下降,尤其是铁、铝和镁的产量。随后,年复一年产量又高速上升。

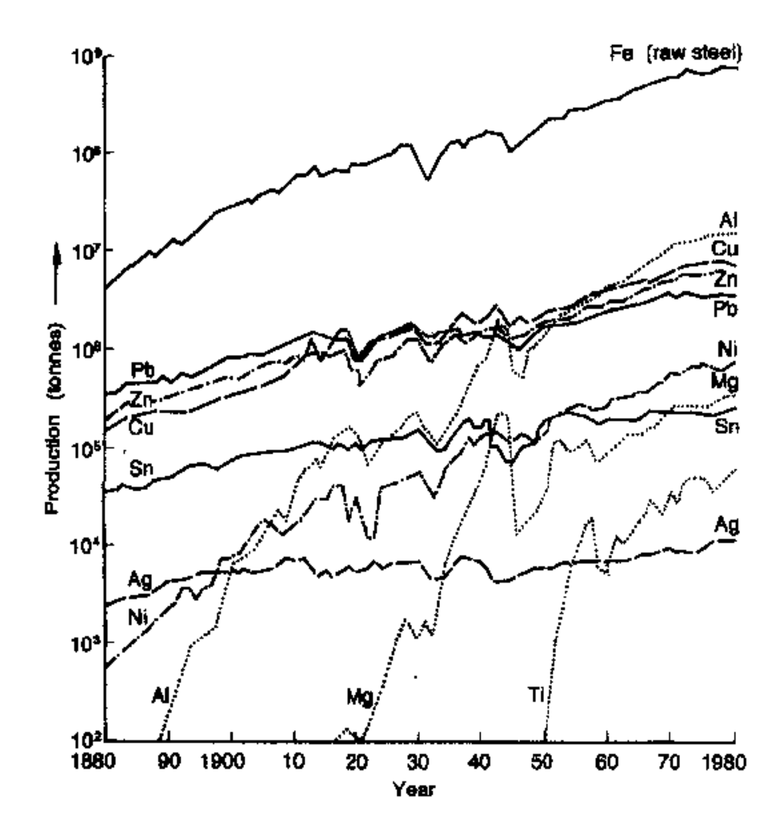


图0-1 1880年至1980年全世界重要金属的冶炼产量
(Matucha和Wincierz,1986)

• p. 3 •

不受波动的总体经济形势的制约,在近30年来,冶炼金属产量的年平均增长率呈下降趋势。1971年至1980年间的年增长率就低于上一个10年(Matucha和Wincierz,1986)。1981年至1990年也呈同样趋势(表0-1)。铝、铜、铅、锌、锡和镍的年增长率有相当

1) 为原著页码,仅供参考。——译者注

的下降，导致了铅与锡的"负"增长。

表 0-1 中给出的数据是世界平均值。为了得到一个详细的结论，我们还需了解实际每年的冶炼产量（Metallgesellshaft，1989，1994）。1978 年至 1993 年间铝、铜、锌、铅、镍、锡和镁的产量被总结在图 0-2 中。20 世纪 80 年代初的经济不景气导致了铝、铜、锌、镍和镁冶炼产量的下降，而锡与铅的冶炼产量同时期却相对持平。1982 年以后，冶炼产量有了总体上的上升。自 1989 年以来，铝、铜和锡的产量有少量增加，而镍和镁的产量则略有下降。

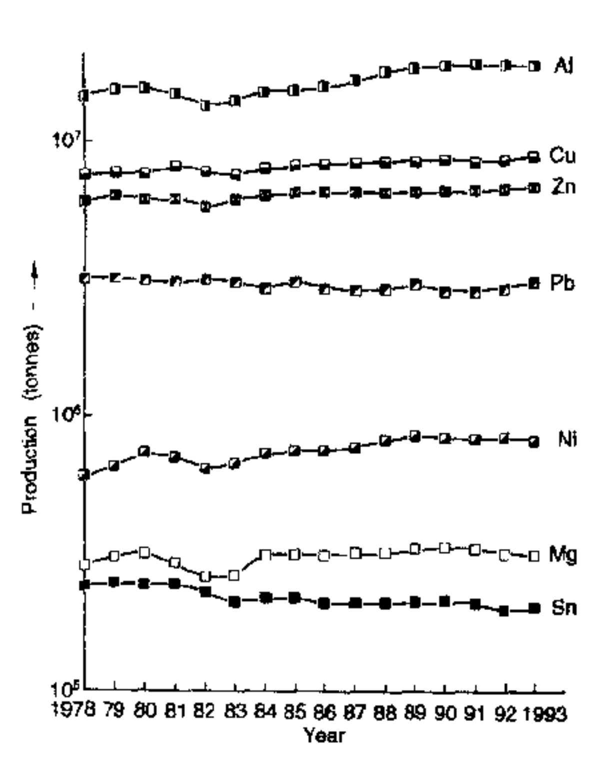


图 0-2　从 1978 年至 1993 年一些重要非铁金属的冶炼产量（世界范围）

表 0-1　消耗、冶炼产量和废料回收的年增长率（发达国家）

		1961—1971	1971—1981	1981—1991
Al：	消耗	+13.2	+4.7	+2.8
	冶炼产量	+13.9	+4.5	+1.7
	废料回收	+13.3	+8.8	+4.5
Cu：	消耗	+4.1	+3.6	+1.0
	冶炼产量	+4.4	+2.8	+0.9
	废料回收	+4.2	+1.8	+2.5
Pb：	消耗	+4.4	+3.5	+0.3
	冶炼产量	+4.1	+0.5	−0.7
	废料回收	+2.7	+6.3	+2.1
Zn：	消耗	+5.5	+2.3	+1.2
	冶炼产量	+4.9	+2.6	+1.5
	废料回收	+2.5	+5.9	+0.9
Ni：	消耗	+6.1	+2.6	+2.4
	冶炼产量	+7.0	+1.6	+2.0
	废料回收	n.k.[a]	n.k.[a]	n.k.[a]
Mg：	消耗	+8.3	+1.5	+1.9
	冶炼产量	+11.8	+3.1	+1.6
	废料回收	+7.7	+22.2	+0.07
Sn：	消耗	+2.0	−1.3	+0.5
	冶炼产量	+2.0	+0.3	−0.9
	废料回收	−1.4	−1.0	−0.8

a. n.k.：未知。

0.2　消耗与废料回收

· p. 4 ·

如表 0-1 所示，在 1961 年至 1971 年间，非铁金属的总消耗量达到了最高的年增长率。1971 年至 1981 年间，增长率总的来说有所下降，并呈现出金属之间有可观的差别。只有西方国家的金属废料回收是有据可查的。表 0-1 中所示的数据表明，金属废料回收率除了锡以外一直在增加。要注意到在近 10 年间（1981—1990 年），铝、铜和铅废料回收的年增长率超过了冶炼产量的增长率。

自 1978 年以来，铝、铜、铅、镍和镁的总消耗量列于图 0-3 中，同时还列出了粗锌和锡的消耗量。与图 0-2 比较，表明消耗量是随着产量的增长而上升的。所有的例子都说明消耗量超过了冶炼产量。其中差距最大的是铅，其次是铜和铝。图 0-4 所示的废料回收量指出，自从 1984 年以来，铝的回收有高的增长速率。下面我们要谈到这种现象的原因以及其它对废料回收有影响的因素。

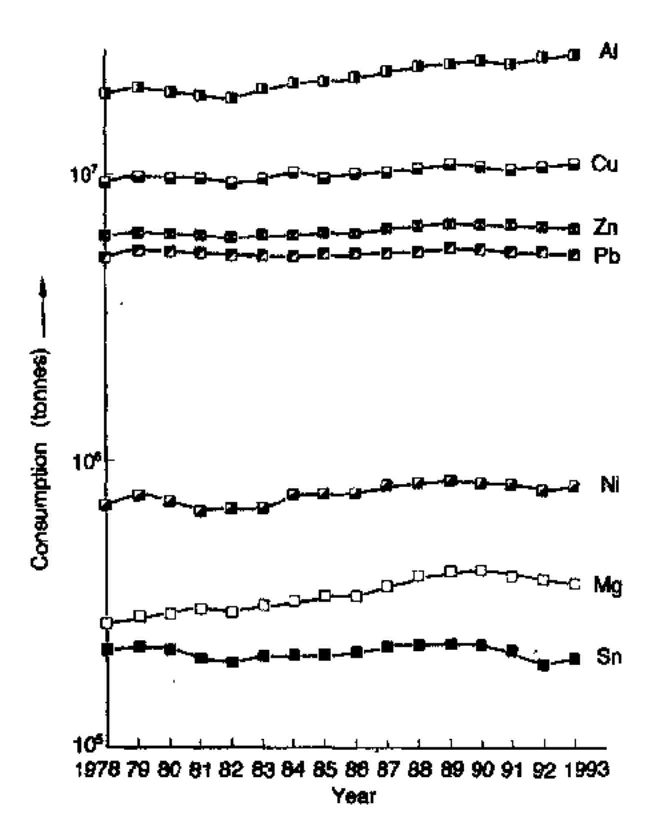


图 0-3　从 1978 年至 1993 年重要非铁金属的总消耗量

• p. 5 •

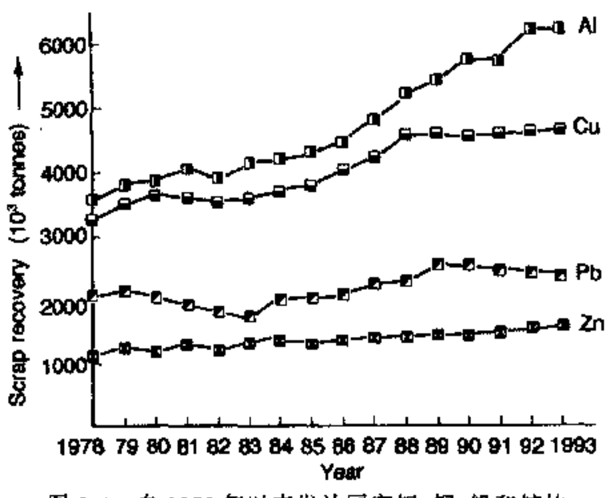


图 0-4　自 1978 年以来发达国家铝、铜、铅和锌的废料回收(Metallgesellshaft，1989，1994)

0.3 选择金属的详细思考

至今为止，全球范围内的研究数据导出的结论是，在最近几年内，一次产量、消耗量和二次产量都无显著的变化。

为了证实以上结论，对四种重要的非铁金属（铝、铜、锌和铅）自 1978 年以来的一次产量、消耗量和二次产量作详细分析。为此，将世界范围内的数据根据地理位置不同分作几部分。此外，将主要的生产者与消耗者也都考虑进去了。

0.3.1 铝

原生产物

对于 1978 年和 1993 年原生铝的主要生产者列于表 0-2 中，同时还列出了总产量。总产量的 59%以上来自 5 个国家，总产量的 72%以上来自 10 个国家。这 10 个国家每年的产量在表 0-2 中已经列出来了。

原生铝的最大产出国仍是美国，尽管自 1978 年以来在某些年度产量有轻微下滑的趋势（图 0-5），该趋势是为 20 世纪 80 年代初以及 1985 年至 1987 年的经济不景气所影响的。另一方面，自 1986 年以来，美洲的总产量作为一个整体有了显著增长。导致这一结果的原因是加拿大、巴西和委内瑞拉的原生铝产量的不断增加。表 0-2 中加拿大变成了世界第三产量大国，而巴西和委内瑞拉在近几年内跃身 10 强之列，且名次逐步上升。

亚洲某些国家的原生铝产量，据有限估计，变化很少，且未受到总的经济形势的影响。自 1983 年以来增长的产量主要是中国的产量增加带动起来的。

• p. 6 •

在欧洲（东欧除外）、在 1978 年至 1991 年间产量是相对持平的，1991 年以后有所下降。考虑到总的产量是增加的，所以欧洲的原生铝产量在世界总产量中所占的比例，从 1978 年的 25%下降为 1993 年的 17%。表 0-2 中也有定性体现，表明在 1993 年仅有两个欧洲国家跻身世界 10 强。

自 1983 年以来，澳大利亚与新西兰的原生铝产量一直增长；1983 年以来澳大利亚一直保持 19%/年的增长率。

非洲的所有原生铝的生产国（埃及、加纳、卡麦隆、南非）都增加了产

表 0-2 原生铝：1978 年和 1993 年内主要的生产国及其产量占总产量的比例（%）

1978	（%）	1993	（%）
U.S.A.	28.2	U.S.A.	18.9
U.S.S.R.	19.4	C.I.S.	15.6
Japan	6.8	Canada	11.8
Canada	6.8	Australia	7.0
Germany（West）	4.8	P.R.China	6.2
Norway	4.2	Brazil	6.0
France	2.5	Norway	4.5
P.R.China	2.3	Venezuela	2.9
U.K.	2.2	Germany	2.8
Australia	1.7	India	2.4
	78.9		78.1
全世界（100%）：（10^3 t）	14 767		19 600

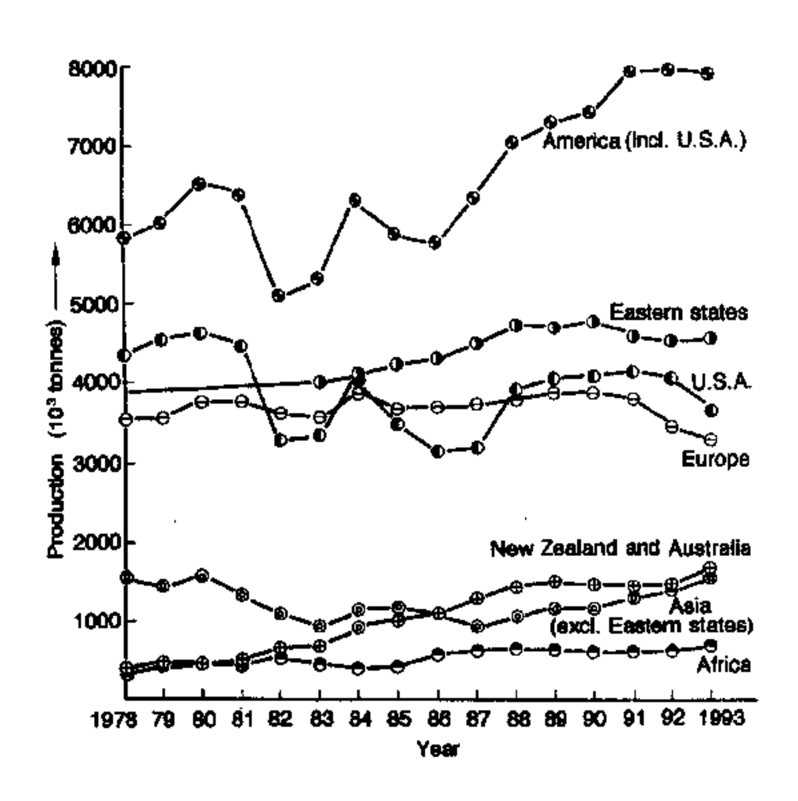


图 0-5 1978 年以来世界不同地区原生铝的产量[单独划出了美国的产量(Metallgesellschaft，1989,1994)]

量，尽管总体水平稍低。加纳的产量增长率居其之冠。

• p. 7 •

表 0-3 亚洲某些国家原生铝的产量(×10³t)

	1978	1983	1988	1993
Japan	1057.7	255.9	35.3	18.3
India	205.4	204.8	334.5	466.4
Bahrain	122.8	171.7	182.8	450.0
Indonesia	—	114.8	185.1	202.1
United Arab Emirates	—	151.2	162.5	242.3
整个亚洲	1511.9	980.6	1013.0	1529.1

亚洲某些国家的产量在 1978 年至 1983 年间有所下降，而 1983 年以后又有所上升。表0-3中显示了这一特点的由来。1987 年，亚洲原生铝的 70%是日本生产的。而后，日本的生产几乎停止了，而印度与巴林(岛)增加了产量。印度尼西亚及阿拉伯联合酋长国取而代之成为了原生铝的生产国。

原生铝的消耗

与原生铝的生产比较，在 1978 和 1993 年表列前 10 位(表 0-4)的国家中，原生铝的消耗量的变化就更小。1988 年至 1993 年之间，原生铝年消耗量的变化在图 0-6 中有了更清晰可见的体现。这产生了两项主要特征：

——虽然中国的消耗量增加了，但其它国家中的消耗量呈大幅度的下降；

——亚洲所有国家原生铝的消耗量都增加了。

亚洲国家的原生铝消耗详细情况(表 0-5)表明,日本的消耗比例下降了。而其它国家有相当地增加。亚洲的主要消耗国(日本)所占的百分比从 1978 年的 71%下降为 1993 年的 48%,这表明亚洲其它国家原生铝的消耗量相应地增加了。

• p. 8 •

表 0-4 原生铝:1978 年和 1993 年中主要的消耗国及其量在总消耗中的比例(%)

1978	(%)	1993	(%)
U. S. A	32. 4	U. S. A.	26. 3
U. S. S. R.	11. 9	Japan	11. 7
Japan	10. 8	P. R. China	7. 1
Germany(West)	6. 2	C. I. S.	6. 4
France	3. 4	Germany	6. 3
P. R. China	3. 3	France	3. 6
Italy	2. 6	Korea	3. 0
U. K.	2. 6	Italy	3. 0
Canada	2. 2	Canada	2. 7
Belgium/Luxembourg	1. 7	U. K.	2. 6
	77. 1		72. 7
全世界(100%):(10^3 t)	15 348		18 541

表 0-5 亚洲某些国家原生铝的消耗量($\times 10^3$t)

	1978	1983	1988	1993
Japan	1656. 1	1722. 0	2123. 2	2174. 8
India	205. 4	218. 5	327. 0	475. 3
Korea	105. 8	120. 0	268. 0	557. 9
中国台湾省	89. 9	136. 5	175. 7	299. 1
Iran	53. 4	105. 0	100. 7	110[a]
Turkey	45. 0	89. 2	109. 7	128. 6[a]
Thailand	33. 7	64. 9	71. 7	177. 4
Bahrain	7. 1	21. 3	81. 0	124. 7[a]
整个亚洲	2327. 6	2682. 8	3533. 4	4554. 6

a. 1992 年。

1978 年至 1986 年间,欧洲与亚洲的原生铝消耗量的差距大体上保持不变(图 0-6)。1986 年以后差距减小,到了 1993 年,亚洲与欧洲原生铝的消耗量已经基本持平。

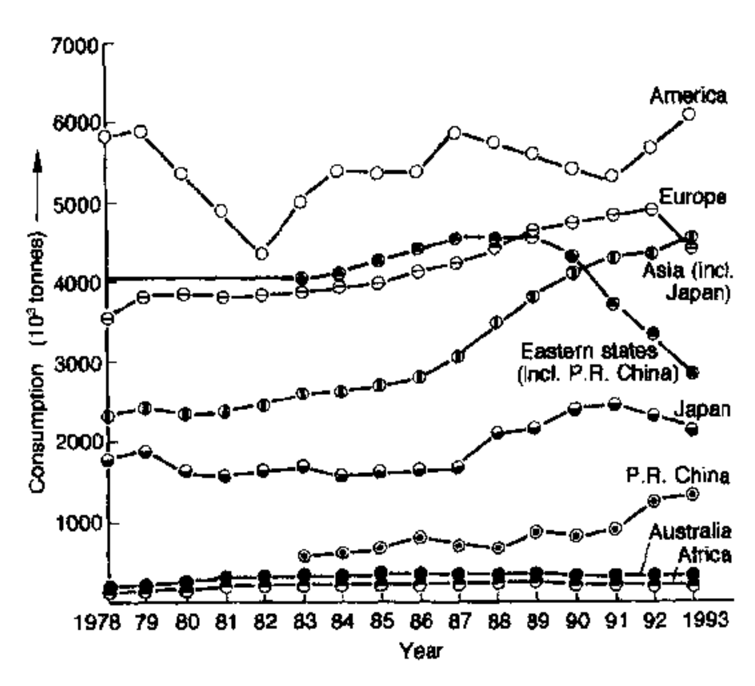


图 0-6 自 1978 年以来世界不同地区内原生铝的消耗量[分开划出了日本和中国的消耗量(Metallgesellschaft, 1989,1994)]

在美洲，作为总体的大的消耗量的变化是显而易见的。值得注意的是，1993年与1979年的消耗量几乎一样，而其中的中间时间段里，消耗量较少。非洲与澳大利亚只消耗了少量的铝。

铝的废料回收(二次铝)

只有西方国家的数据可查(图0-7)。与图0-4比较表明，二次铝产量的总增长缘自美国。更值得注意的是，自1989年以来的欧洲和自1991年以来的日本，二次材料的产量都有下降。日本本来是亚洲最主要的二次铝生产国，但在近几年内，中国的台湾省[1]停止了原生铝的生产，转向了增加二次铝的生产。

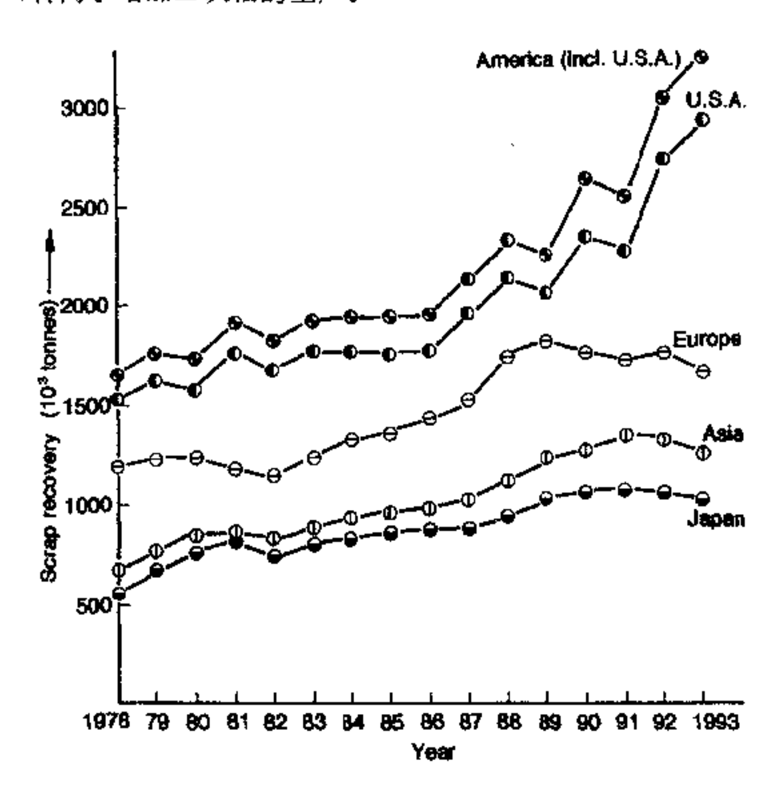


图0-7 自1978年以来发达国家中铝的废料回收(二次铝)
[单独划出了美国的废料回收(Metallgesellschaft，1989，1994)]

· p. 9 ·

铝的总消耗量

世界范围内铝的总消耗量(图0-3)与不同地区的消耗量(图0-8)比较表明，总消耗量的变化主要取决于亚洲、美洲和欧洲的发达国家的铝消耗量。非洲与澳洲的消耗量自1978年以来几乎没有变化，而在亚洲某些国家，1990年以前一直有轻微的增长，在1991年变为下降。1979至1982年以后的期间，西方世界的消耗量增加了。而1983年至1989年间消耗量呈稳态增长，尤其是在欧洲，在1986年至1991年之间，亚洲的铝消耗量呈现

*1) 台湾是中国的一个省，不是独立的国家。——译者注

了大的增长速率。这一情况导致了欧洲与亚洲之间铝消耗量的差距越来越小。尽管日本仍是亚洲的主要生产国，但其它亚洲国家增加了铝的消耗量。在韩国，1980 年至 1993 年间，铝的消耗量增长了 1/8，结果韩国成为铝的一个主要消耗国。

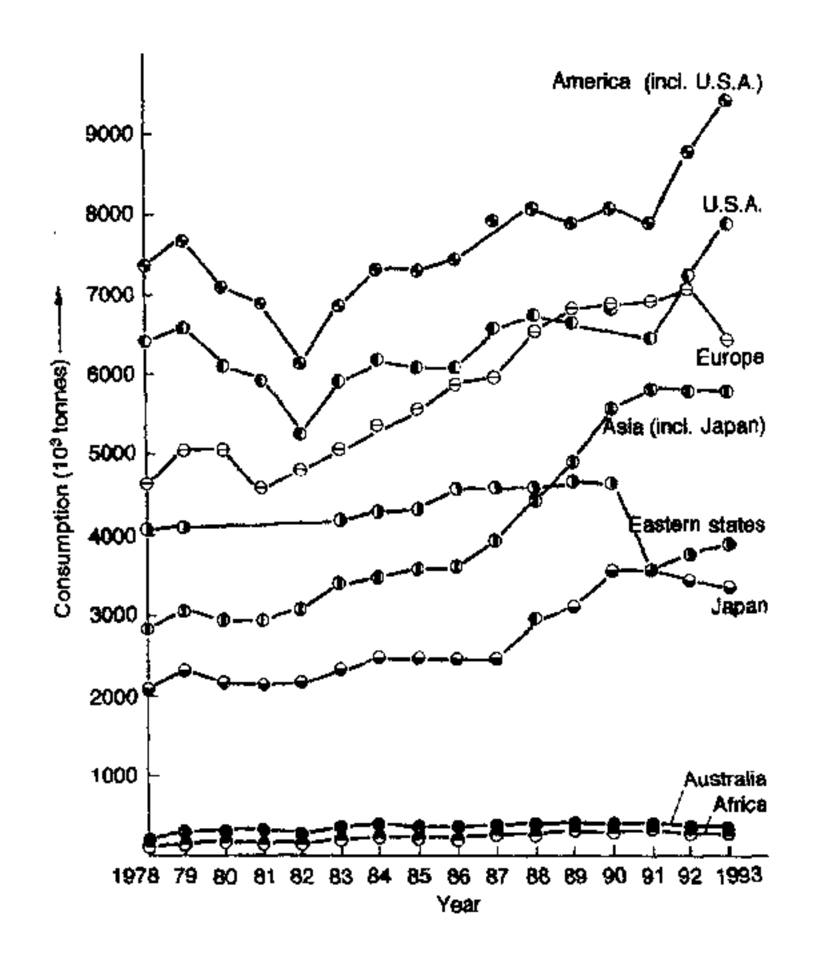


图 0-8 自 1978 年以来世界不同地区内铝的总消耗量[单独划出了美国和日本的消耗量(Metallgesellschaft，1989，1994)]

0.3.2 铜

从矿石冶炼的产品

按照图 0-2，自 1978 年以来铜的总冶炼产量近乎连续地上升。然而，世界不同地区(图 0-9)的产量有特殊的变化。这些变化大约是 1986 年以来出现的，特点是非洲的产量减少，亚洲及美洲的产量增加，而在亚洲某些国家中从 1988 年至 1991 年产量减少，1991 年以后由于中国和波兰生产了更多的铜而又使产量增加(表 0-6)。

• p. 10 •

非洲所有生产铜的国家在 1986/1987 年以后都减少了产量。扎伊尔的产量下降是明显的，1993 年的产量仅是 1983 年产量的 10%，1983 年扎伊尔在生产铜的 10 强之中名列第 6。

美国在 1978 年和 1993 年从矿石中生产铜的产量基本持平；美洲增长的产量来自其

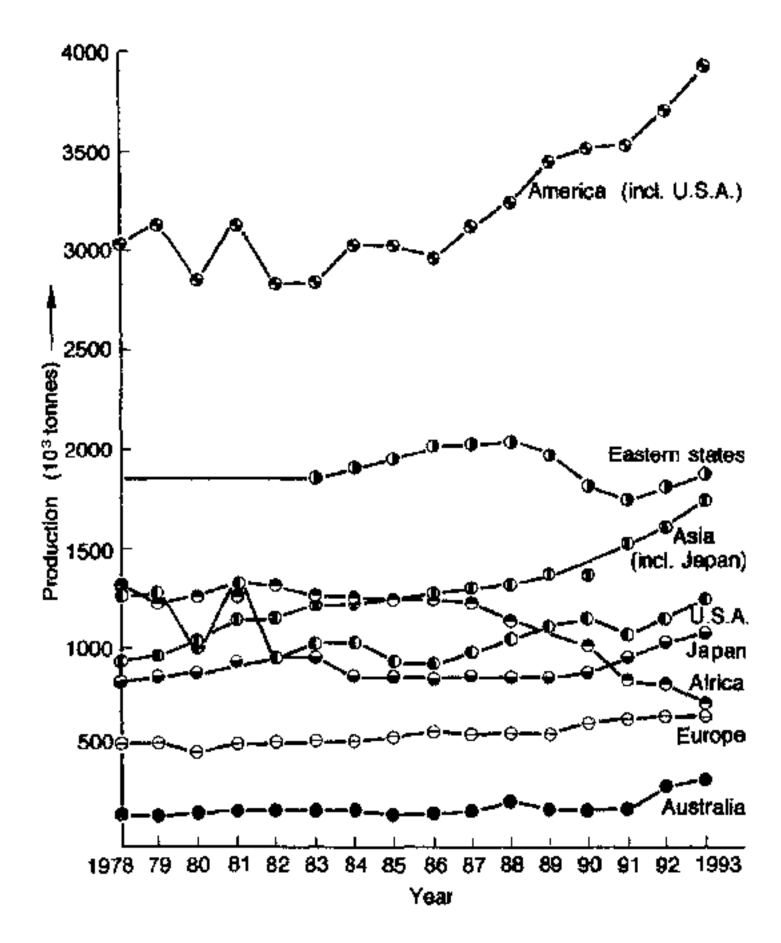


图 0-9 世界不同地区内自 1978 年以来从矿石冶炼的铜的产量
[单独划出了美国和日本的产量(Metallgesellschaft, 1989,1994)]

表 0-6 铜:从矿石冻炼的产量;在1978 年和 1993 年主要的生产国及其产量占总产量的比例(%)

1978	(%)	1993	(%)
U.S.A	16.7	Chile	15.1
U.S.S.R.	14.6	U.S.A.	13.7
Chile	12.0	Japan	11.8
Japan	11.0	C.I.S.	9.8
Zambia	8.5	Canada	5.8
Canada	5.4	Zambia	4.9
Zaire	5.1	P.R. China	4.8
Poland	4.1	Poland	4.5
Peru	4.1	Australia	3.5
South Africa	2.7	Peru	3.4
	84.2		77.3
全世界 (100%):(10^3 t)	7735		9213

它国家产量的增长(见表 0-7)。

在亚洲,日本是从矿石中生产铜的最大生产国,但其它国家如伊朗、阿曼、韩国和菲律宾,在最近 10 年也增加了产量。

• p.11 •

精炼铜的产量

精炼铜的产量超过了从矿石生产铜的量;按照表 0-6 和表 0-8,自 1978 年以来这种产量的差异已经比较大了。就不同的地区而论,精炼铜的产量(图 0-10)变化与从矿石生产的铜产量的变化相同。然而,必须注意在欧洲和美洲,与从矿石生产的铜产量比较,精炼铜的产量是高的。在美洲,主要由于美国和智利(见表 0-9)增加

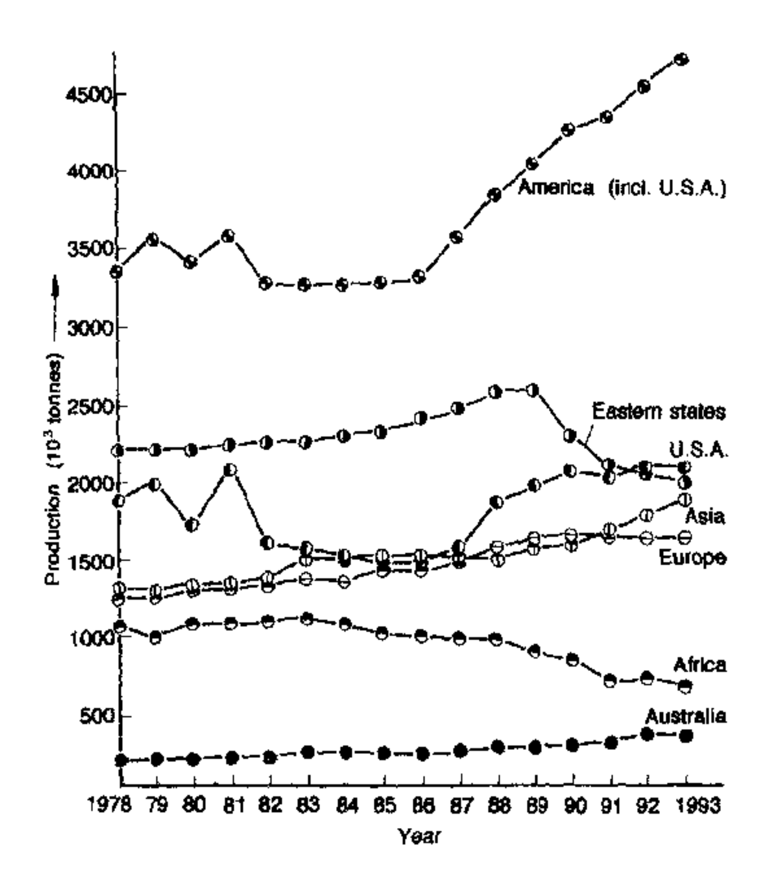


图 0-10　世界不同地区内自 1978 年以来精炼铜的产量[单独划出了美国的产量(Metallgesellschaft,1989,1994)]

表 0-7　铜:美洲从矿石冶炼的产量($\times 10^3$t)

	1978	1983	1988	1993
Chile	926.6	1058.9	1189.4	1389.1
U.S.A.	1288.4	927.7	1043.0	1265.2
Canada	420.6	405.7	478.3	535.9
Peru	319.0	295.9	239.2	317.2
Mexico	85.9	59.5	150.3	281.5
Brazil	—	63.1	147.9	150.0
整个美洲	3041.0	2811.0	3248.0	3939.0

了精炼铜的产量而出现这种结果。

• p.12 •

废料回收

西方国家中(表 0-10)废料回收的数据合计了从废料得到的精炼铜和在制造中直接使用的废料量。精炼铜的制备将近构成了总废料回收量的 30%。在表 0-10 中约 70%的废料刚好被 5 个国家回收处理,80%以上由 10 个国家回收处理。1978 年和 1988 年之间,铜的总废料回收量明显地增加。考虑总的废料回收数据,表 0-10 体现了在德国、意大利和日本废料回收有明显增加。自 1983 年以来,韩国已是铜废料回收的领先国之一。

表 0-8 铜:精炼的产量;在 1978 年和 1993 年内的主要生产国及其产量占总产量的比例(%)

1978	(%)	1993	(%)
U. S. A	20.3	U. S. A.	20.3
U. S. S. R.	14.2	Chile	11.4
Japan	10.6	Japan	10.7
Chile	8.3	C. I. S.	7.2
Zambia	7.0	P. R. China	6.2
Canada	4.9	Germany	5.7
Germany	4.5	Canada	5.1
Poland	3.7	Zambia	3.8
P. R. China	2.9	Poland	3.6
Zaire	2.7	Belgium/ Luxembourg	3.0
	79.1		77.0
世界总量 (100%): (10^3 t)	9030		11 092

表 0-9 铜:美洲精炼的产量($\times 10^3$t)

	1978	1983	1988	1993
Chile	748.2	834.2	1012.7	1268.2
U. S. A.	1832.0	1583.8	1852.4	2252.5
Canada	446.3	464.3	528.7	561.6
Peru	185.6	194.4	179.6	261.7
Mexico	83.0	83.5	140.8	181.0
Brazil	25.9	63.1	147.9	158.4
整个美洲	3331.0	3235.0	3878.0	4702.0

表 0-10 铜:废料回收(西方国家) [主要的国家以及它们的回收量占总废料回收量的比例(%)]

1978	(%)	1993	(%)
U. S. A	38.5	U. S. A.	24.8
Japan	14.2	Japan	15.7
Germany(West)	8.1	Germany	14.9
U. K.	6.9	Italy	7.6
Italy	6.2	Korea	3.9
France	4.1	France	2.9
Yugoslavia	2.6	U. K.	2.4
Belgium/ Luxembourg	2.6	Belgium/ Luxembourg	2.2
Australia	1.7	Australia	1.6
Canada	1.6	Spain	1.5
	86.5		81.1
世界总量 (100%): (10^3 t)	3299		4697

精炼铜的消耗

自 1978 年以来,精炼铜的总消耗量有小幅度的增长(图 0-3)。然而(图 0-11),在世界的不同地区,消耗量的变化是很大的。主要的特点是亚洲增加了消耗量。这主要是韩国和中国的台湾省(表 0-11)增长了消耗量的结果,但在另一些亚洲国家,例如,泰国、沙特阿拉伯、马来西亚、印度尼西亚、伊朗、土耳其和印度,精炼铜的消耗量也增加了。与亚洲比较,欧洲消耗量的增长速度较小,而美洲的消耗量有大的变化。尽管 1978 年亚洲的消耗量仅是欧洲或美洲消耗量的~50%,而在 1993 年,精炼铜的消耗量在美洲、欧洲和亚洲接近相等。亚洲某些国家中消耗量的大幅度下降,由中国增长的消耗量部分地抵偿了(表0-11)。

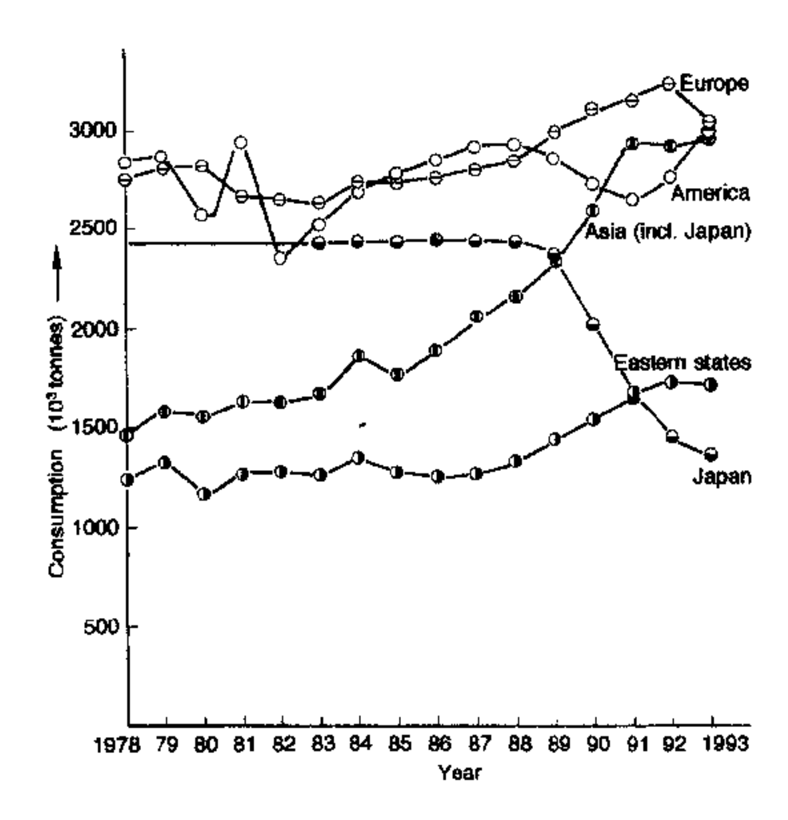


图 0-11　1978 年以来世界不同地区内精炼铜的消耗量[单独划出了日本的消耗量(Metallgesellschaft,1989,1994)]

·p.13·

0.3.3　锌

冶炼产品

根据世界(图 0-12)范围内各种产量数据得出的结果。自 1982 年以来总的冶炼产量(图 0-2)是缓慢而连续增加的。主要特点是中国的产量高速增长,继日本和加拿大之后,中国已成了锌的主要生产国。锌的大多数冶炼产品是欧洲生产的,包括德国、西班牙、法国和意大利作为主要的生产国。自 1982 年以来,虽然亚洲的主要生产国日本,减少了产量,但由于韩国、印度和泰国增加了产量,亚洲的总产量是增加的。

·p.14·

粗锌的消耗

自 1978 年以来(图 0-13),美洲粗锌的消

表 0-11　精炼铜:1978 年和 1993 年内主要的消耗国及其消耗量占总消耗量的比例(%)

1978	(%)	1993	(%)
U.S.A.	23.0	U.S.A.	21.6
U.S.S.R.	13.9	Japan	12.6
Japan	13.0	P.R.China	8.6
Germany(West)	8.2	Germany	8.1
U.K.	5.3	C.I.S.	5.0
P.R.China	3.7	Italy	4.4
Italy	3.6	Taiwan	4.3
France	3.3	France	4.3
Belgium/Luxembourg	3.0	Korea	3.6
		U.K.	3.0
Canada	2.6		
	79.6		75.5
世界总量(10^3 t)	9 535		10 980

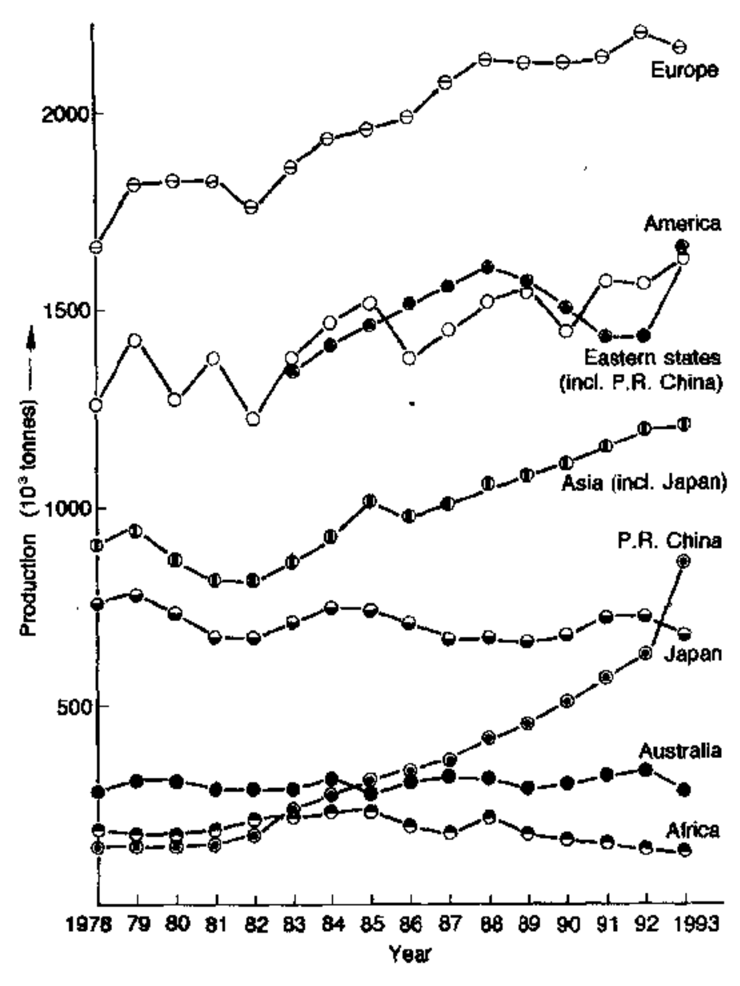


图 0-12 1978 年以来世界不同地区内锌的冶炼产量[单独划出了日本和中华人民共和国的产量(Metallgesellschaft，1989，1994)]

耗量显示了大的变化，这一现象主要是受了这个地区领先用户(美国)的消耗量增加的结果。尽管从 1982 年至 1991 年欧洲增加了消耗量，但此期间日本的消耗量基本持平。然而，此期间亚洲的消耗量是增长的，因为其它国家和地区，例如，韩国、中国的台湾省和泰国使用了更多的粗锌。

废料回收

可将锌的全部废料回收(图 0-4)分为下列四类：

——粗锌冶炼厂内的废料回收。

——重熔的锌和重熔的锌合金。

——铜合金及其它合金中的锌。

—— 废料在化学制品、油漆、颜料等中的直接应用。

关于这四类现有的数据是不完全的，但能够建立 1983 年至 1993 年之间的下列关系。粗锌冶炼厂中的废料回收量基本不变，占总废料回收量的 30%，而重熔生产的占总废料回收量的 15%－20%。废料在化学制品中的直接应用在 20%的范围内，其余的是用在铜及其它合金中的废料。

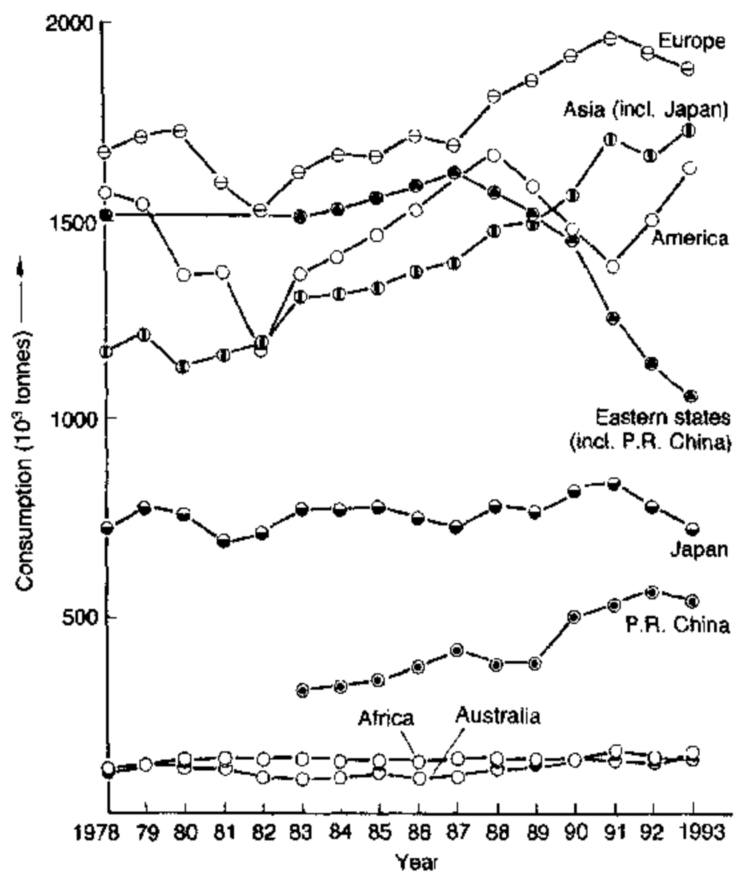


图 0-13　1978 年以来世界不同地区内粗锌的消耗量[单独划出了日本和中国的消耗量(Metallgesellschaft, 1989,1994)]

0.3.4　铅

在图 0-14 中,世界不同地区为铅的冶炼产量用明显的变化标明了:美洲产量减少,亚洲产量增加。

另一方面,自 1983 年以来,美洲已经增加了(图 0-15)精炼铅的产量(包括二次材料)。在亚洲产量也是增加的,除了日本以外的其它国家和地区,例如韩国、中国的台湾省和印度也增加了精炼铅的产量。

从 1983 到 1989 年(图 0-3)铅的总消耗量增加了。此后,消耗量逐年略有下降。图 0-16 表明,增长的消耗量(1985 年至 1989 年)缘于美洲、欧洲和亚洲的更大消耗量。自 1982 年以来,亚洲加大的消耗量表明,西亚国家(日本除外)增加了铅的消耗量。这个结果能从表 0-12 中导出。

表 0-12　亚洲某些国家精炼铅的消耗量($\times 10^3$t)

	1978	1983	1988	1993
Japan	352.1	339.6	406.5	371.3
Korea	27.4	57.6	116.0	177.0
中国台湾省	24.2	39.5	71.8	100.7
India	55.0	60.0	75.0	80.0
Thailand	8.1	22.3	28.5	50.0
Indonesia	8.6	11.8	17.9	75.9
Malaysia	2.6	11.3	23.9	65.0
整个亚洲	535.7	654.7	880.3	1054.4

在西方国家中,用废料回收得到的精炼铅

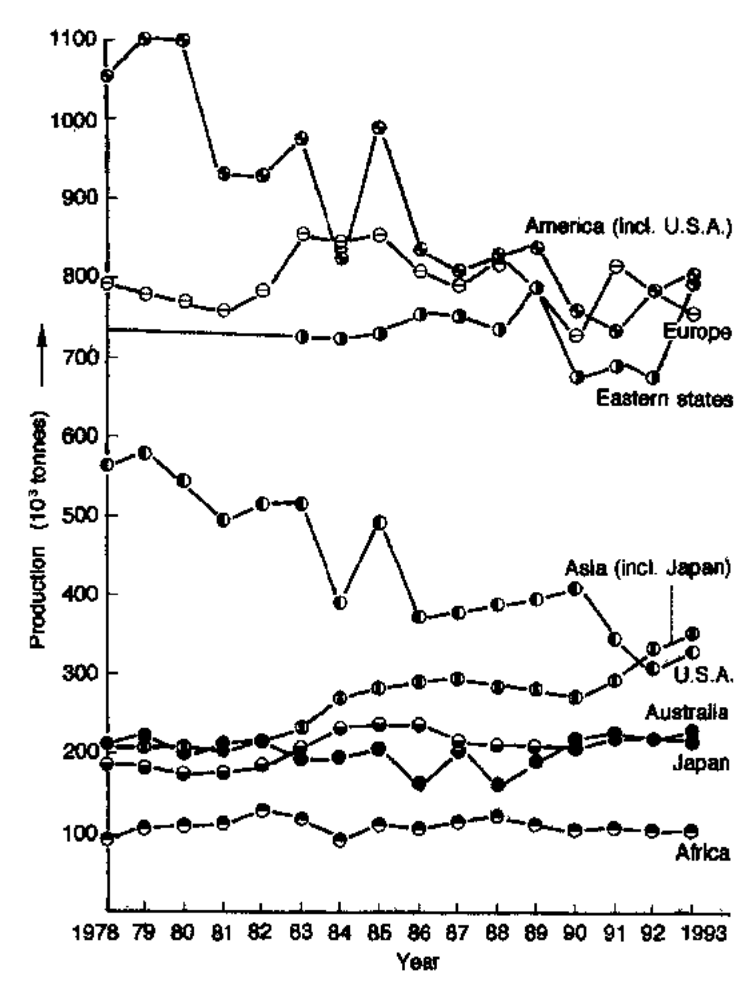


图 0-14 1978 年以来世界不同地区内铅的冶炼产量[单独划出了美国和日本的产量(Metallgesellschaft，1989,1994)]

的比例是高的，1978 年为 50%，1983 年为 44.3%，1988 年和 1993 年为 53.3%。

0.4 产量和消耗量变化的原因

关于四种非铁金属的产量及消耗量数据的分析，显示了总的概括数据和世界不同地区的更明显变化数据的差异。就全球的数据而论，主流是铝的消耗量是大的，且增长速率是强烈变化的，铅的使用量略有下降，但基本持平。

· p. 17 ·

这些差异缘于应用领域的变化。在图 0-17 和 0-18 中能看出这种变化，图中显示了美国和日本铝的主要应用领域。由于稳定地增加使用，在美国包装已成了主要应用领域，这似乎不依赖于经济形势，与运输、建筑和结构形成了对比。在日本，运输工具已是主要的应用领域，但也增加了包装方面的使用。在其它国家也普遍地发现了这种趋势。尤其在建筑、结构和包装方面的使用有了高速增长。

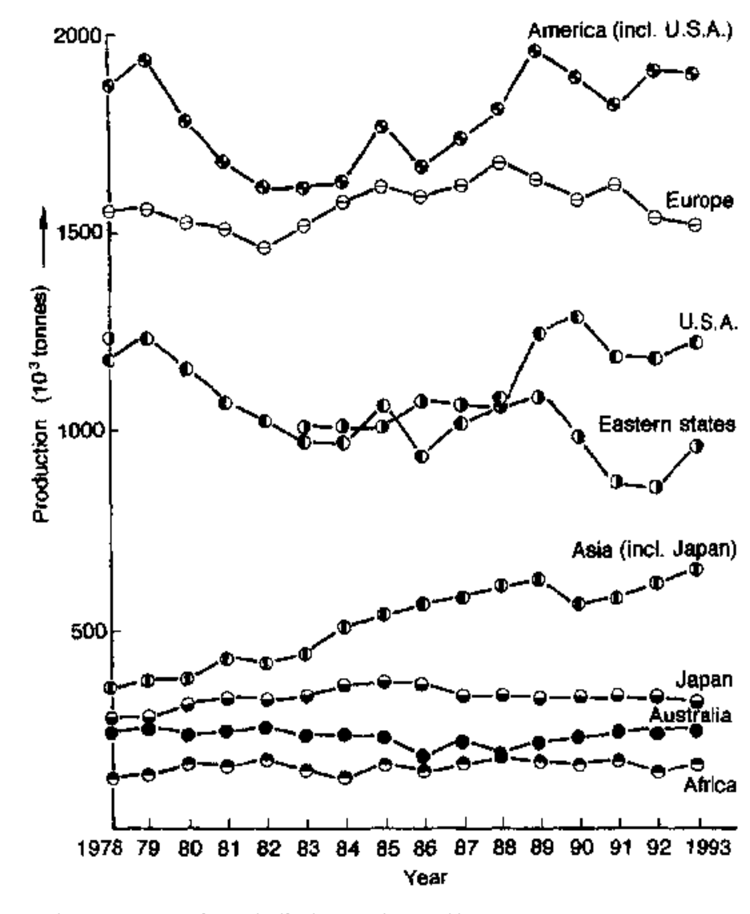


图 0-15　1978 年以来世界不同地区内精炼铅的产量[单独划出了美国和日本的产量(Metallgesellschaft 1989,1994)]

铅的应用场所是不同的。虽然主要应用领域(电池)中的使用量增加了,但其它的应用领域,例如护套和特定的四乙铅(防爆的)化合物中的应用已失去了其重要性。1978 年在美国、日本、德国、意大利、法国和英国,将近 50%的铅用于电池,而在 1992 年应用于电池的铅量占消耗量的 66%。

有几种原因造成了世界不同地区内所有金属的产量及消耗量的变化。

· p. 18 ·

政治上的原因:亚洲某些国家的数据编排中这些变化是显而易见的,直到 1989—1990 年才展示了基本持平的值。此后,消耗量有明显的减少,而产量的变化不明显。由此造成的高速出口引起了金属价格的下跌,并造成了西方各生产国的困难。

· p. 19 ·

经济上的原因:由于金属的消耗量取决于工业化的程度,在工业国家内,如果没有新的应用领域(然而,铝的消耗为特殊情况),金属的使用量只能有小的增长速度。另一方面,正发展为工业国的国家,金属的消耗量有高的增长速度。在第二阶段,如果其它条件,例如能源和原料能满足,这些国家也开始或增加了金属的生产。这种发展的典型例子已在上面指出。

从原料得到金属的原生产品是一种能量消费过程,对于铝,能量的消耗是极高的。因

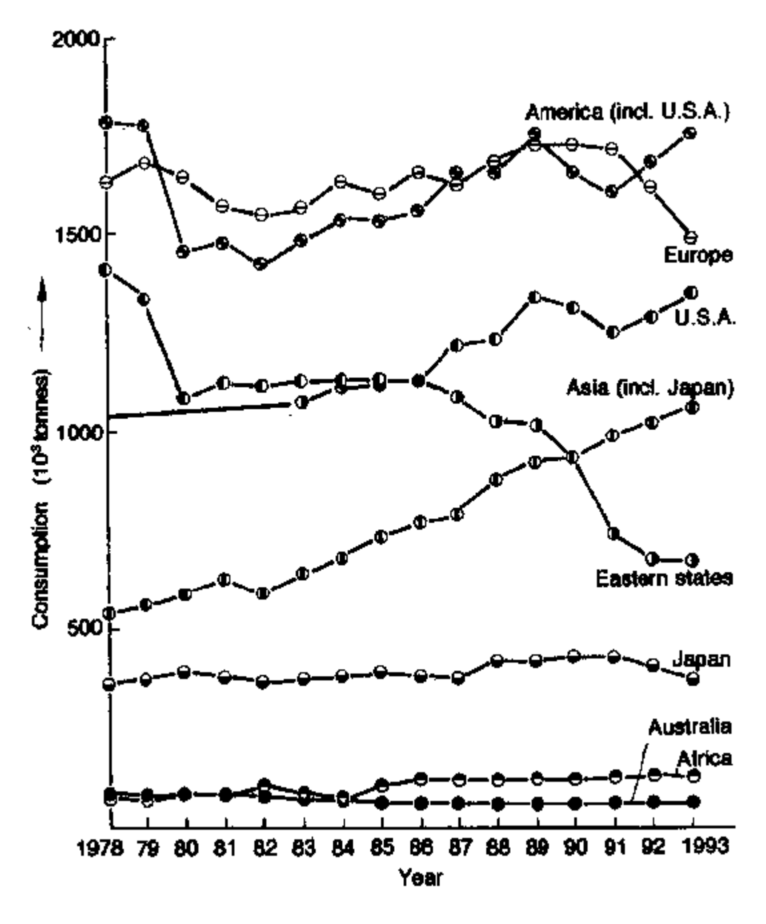


图 0-16　1978 年以来世界不同地区内精炼铅的消耗量[单独划出了日本和美国的消耗量(Metallgesellschaft 1989,1994)]

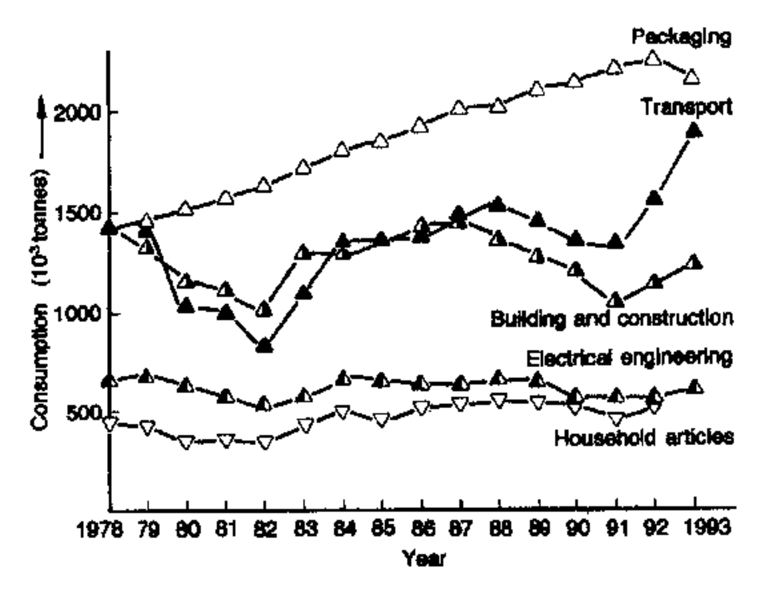


图 0-17　1978 年以来美国在主要应用领域内铝的消耗量(Metallgesellschaft 1989,1994)

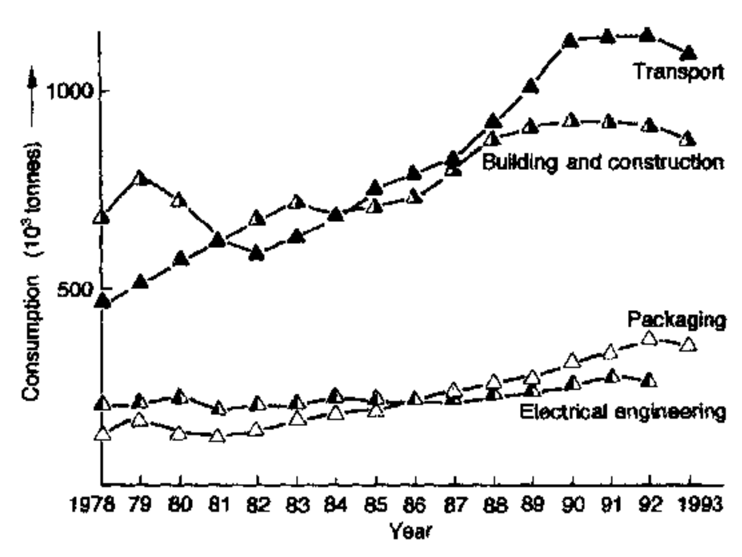


图 0-18　1978 年以来日本在主要应用领域内铝的消耗量
(Metallgesellschaft, 1989,1994)

此,能量价格高的国家减少了原生产品的生产,并增加了二次产品的生产。日本就是一个典型的例子。在日本,原生产品的生产近乎停止,而二次产品的生产是增加的,因而,日本铝的需求量的 30%是在二次冶炼厂中生产的。另一方面,能量大量输出的国家,例如委内瑞拉和阿拉伯联合酋长国已成了原生铝的重要产出国。由于这个原因,应该注意到,在欧洲的挪威是原生铝产量高速增长的唯一国家。

在高度工业化的国家内,生产更多二次材料的倾向会继续下去,这些国家是这种材料的主要产出国,在某些情况下,它们没有或仅有少量的原料资源。因此,老的废料成了生产的重要来源。

0.5　废料回收和再利用

• p. 20 •

自从 1973 年罗马协会的报告(“增长极限”)出现以来,涉及材料的再生和原生能量使用的讨论更有其重要意义。与此讨论相反,再生材料产量的增长速度——除铝外——是很小的(图 0-7)。当废料和残渣作为西方世界中某些非铁金属总消耗量的一部分(图 0-19)时,更加强了这种印象。对于不同的金属这个部分是完全不同的,铅的量最高,接下来是铜、铝和锌。此外,这个部分也随着年代而变化。对于铝自 1978 年以来和对于铅自 1983 年以来这种发展显示了微弱的增加趋势。

两个主要原因决定了再生材料作为总消耗量的一部分来使用。

1. 西方国家中主要从经济方面考虑进行材料的再生。如果原生金属的价格高,再生金属的比例也高,反之亦然。因而,在原生金属涨价期间,废料回收的比例就增加。例如,1978 至 1980 年铜的情况和 1986 至 1990 年铅的情况即如此。于是,废料回收在总消耗量中的比例年复一年地改变。

2. 废料回收的总量取决于应用领域:因为铜主要以纯金属和含铜量高的合金使用,

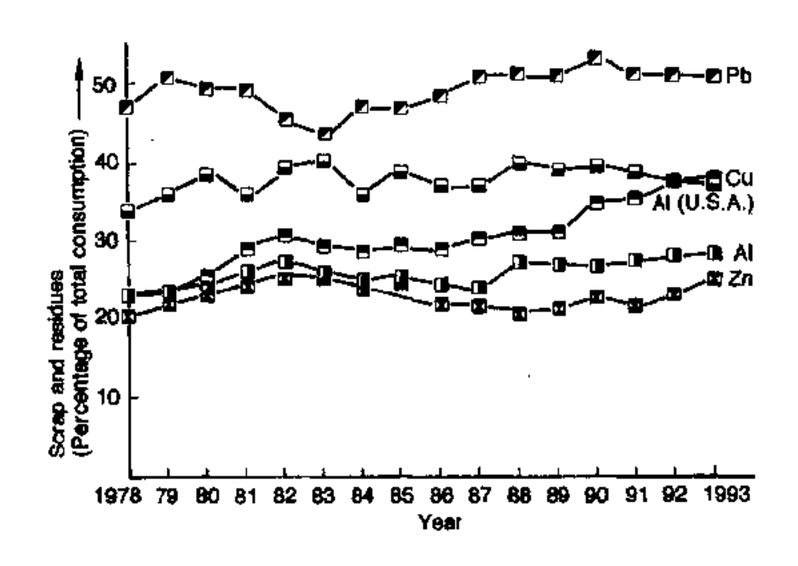


图 0-19 西方国家中废料和残渣在总消耗量中的比例[单独划出了美国关于铝的数据(Metallgesellschaft, 1989,1994)]

它易于回收。另一方面,锌多数情况下在电镀中使用,这就导致了回收的困难。更大部分的锌用在化学品中而不能回收。

铅的高比例和增加了铅在电池中的应用而引起的增长趋势,这些情况下的铅都是能回收的。美国铝的废料回收比例(图 0-9)是高的,这个比例高于其它西方国家(图 0-19)。这个结果缘于一种特殊发展:美国自 20 世纪 70 年代中期(也见图 0-17)以来已经增加了包装(罐)用的铝量,而且推广了一种使用过的铝罐的收集系统,因而提高了罐的回收速率。

• p. 21 •

原则上,回收的资源是建立在新废料、残渣和老废料的基础上的。尽管新废料的容量一般与金属的制造量成比例,但由于必须减少排出污染物,残渣的总量是增加的。由于增加了残渣离解的费用,更多的残渣被再生利用。

老废料的潜在容量来源于 5 年、10 年或 20 年以前的金属消耗,因为经济实惠的物品有 5 年或更长的寿命,例如,汽车的是 10 年,护套的是 30—40 年。考虑到过去的(表 0-1)消耗量的较高增长,仅从统计的道理分析,老废料的资源是会增加的。在金属的主要消耗国中会出现这种情况。这些国家中有一部分是没有或仅有很少的原料资源的,因此金属生产的唯一来源是废料。

0.6 非铁金属的未来

不受经济形势的制约,对过去的分析将导出一些适合未来的结论。

——因为非铁金属具有独特的性能,它将保留它的主要应用领域。

——因为能量的消耗和必须减少来自机器的有害排放物,将会出现新的应用领域。将会有一种需求,例如,改进高温材料和改进低密度材料。

——因为在发展中国家内工业化的程度将会提高，非铁金属的总消耗量也会相应增加。

——在各种金属与其它材料之间的竞争中，生态学的状况，包括重复利用的可能性，将起重要的作用。

——金属的一个重要优点是重复利用的能力。关于这一点，适当的技术和收集系统结合起来应该是能达到的。

最后，必须指出，即使少量增加回收和重复利用的总量，这对材料的使用也将是重要的。由此，我们定义利用潜力对于一次性利用（重复利用的比率=0）的是等于1，对于重复利用比率为1（对应于100%的重复利用）的则是等于无限大。因此，利用潜力 P_μ 用下述方程给出：

$$P_\mu = \frac{1}{1-x} \tag{0-1}$$

式中，x 是重复利用比率（$0 \leqslant x \leqslant 1$）。如果重复利用比率 x_0 增加至 $x_0+\Delta x$，相应利用潜力的增加是

$$\Delta P_\mu = \frac{1}{(1-x_0)^2} \cdot \Delta x \tag{0-2}$$

根据方程（0-1）和（0-2）能得出下述的结论：

——对于小的重复利用比率，利用潜力是小的。

——随着重复利用比率加大，利用潜力的增加量比线性增加量更大。

——重复利用比率 x 越高，x 的微小变化引起的利用潜力的增加值越大。

0.7 参 考 文 献

Matucha, K. H., Wincierz, P. (1986), in *Chemische Technologie*, Vol. 4, 4th ed.: Harnisch, H., Steiner, R., Winnacker, K. (Eds.) Munich: Carl Hanser, pp. 1–37.

Metallgesellschaft (Ed.). (1989), *Metallstatistik 1978–1988*, 76th ed. Frankfurt: Metallgesellschaft.

Metallgesellschaft (Ed.) (1994), *Metallstatistik 1983–1993*. 81st ed. Frankfurt: Metallgesellschaft and World Bureau of Metal Statistics.

一般阅读资料

Metallgesellschaft (Ed.), *Metallstatistik*. Frankfurt: Metallgesellschaft. A volume has appeared each year since 1978.

1 锡

Ashok Kumar Suri and Srikumar Banerjee
Metallurgy Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay, India
（丁道云　译）

目录

符号与缩语表

C	原子浓度
F	力
G	Gibbs 自由能
h	高度
H	焓
H_{c2}	上临界场
J_c	临界电流密度
T_c	临界温度
V	浸入体积
γ	比表面能;液体-蒸气(或液体-钎剂)界面张力
ρ	比重
θ	接触角;润湿角
b.c.c.	体心立方的
b.c.t.	体心正方的
BHN	Brinell 硬度值
EPMA	电子探针显微分析
f.c.c.	面心立方的
PVC	聚(氯乙烯)

SS	固溶体
TEM	透射电子显微镜
UTS	极限抗拉强度
VHN	Vicker 硬度值
YS	屈服应力
ZHS	羟基锡酸锌
ZS	锡酸锌

• p. 26 •

1.1 前　　言

锡是地壳表层中较稀少的一种普通元素，在表层中的分布率大约是 1.5ppm[1]。锡的稀少程度如同铀和钨，比普通金属像铅、锌和铜要稀少得多。历史上，它是最古老的金属之一。虽然不能确定发现它的时间和地点，但有证据表明，它已经以各种形态为人类服务大大超过了 5 000 年。

如今锡以纯金属、合金和多种化合物的形态使用。本章企图在这短短的章节内覆盖所有的这些内容，其中也简短地概括了关于锡的矿石、矿业和提取实践。总之，本章对锡进行了确切地描述。

1.2 矿石和加工

1.2.1 矿石

自然界的锡以氧化物的形态产出，也以多种硫化物的形态产出，而不以自然状态（金属锡）产出。最常见的氧化物矿物是锡石(SnO_2)。另外也有一些硫化物：黄锡矿($Cu_2S\cdot FeS\cdot SnS_2$)、硫锡铅矿($PbSnS_2$)、圆柱锡矿($PbSn_4FeSbS_{14}$)和黑硫银锡矿($Al_8SnSb$)。所有这些矿物中，锡石($SnO_2$)占了当今锡开采总量的最大部分。锡可能是以气态锡的氟化物或氯化物从岩浆房中迁移出来，在与水或蒸气反应时转化为氧化物，形成了锡石(SnO_2)。因为这个缘故，氟化氢或氯化氢的气体放出，与围岩起反应并蚀变了邻近的围岩，导致形成了含氟的脉石矿物如萤石、黄玉、白云母等等，这样就解释了锡石与含氟脉石矿物的共生。锡石主要以矿脉形式产出在围岩的裂缝中。锡石的颜色是暗淡褐色或黑色的，它重而坚硬，比重为 6.8—7.1，莫氏硬度为 6—7，在自然界中，锡石的化学性是惰性的，不易受风化作用的影响。但有经济意义的多数是砂锡矿，它是原生锡矿脉受风化作用形成的。

在风化作用过程中，原生锡矿脉中比重较轻的矿物和化学性活泼的矿物不断地迁移出去，而比重较大的矿物和化学性惰性的矿物则残留在原始产地，其中锡石也相对富集起来，因而在原始产地附近形成了洪积的砂锡矿床。另一方面，冲积的砂锡矿在距离原生锡矿脉的某些地段可以形成，例如水流的冲刷作用，使由风化作用产生出来的重矿物和惰性矿物发生迁移，而在地形和坡度变化的地段上沉积下来。这些冲积的砂锡矿，是由于山区的原生锡矿脉受风化作用以后，堆积在河谷中形成的。硫化物矿石也是岩浆热液作用的产物，并且成分是十分复杂的。在硫化物型的锡矿床中，总是有不同比例的锡石含量。

• p. 27 •

最大的冲积砂矿出现在东南亚，也就是马来西亚、泰国、印度尼西亚和米那玛尔。这个矿带延伸进入中国的云南省。另一个大的砂矿带是在亚马孙河流域，在巴西的 Roraina 省的 Pitinga 和 Surucus。即使砂矿中 SnO_2 的含量少到只有 0.025%，回收砂锡矿中的锡在经济上也是可行和有价值的。脉状锡矿床产于波利维亚、澳大利亚和康沃耳郡（英）。波利

1) 1ppm = 1×10^{-6}，下同。——译者注

维亚的脉状锡矿含有一定量的银，而且矿石成分十分复杂。澳大利亚的脉状锡矿含有相当多的钽。康沃耳郡的脉状锡矿现在几乎开采完了，迄今累计产量约 5.5 百万吨锡。现在康沃耳郡的脉状锡矿的开采深度已在海平面以下。应该指出：锡石和硫化物型锡矿石总是含有各种含量的其它伴生有用金属。锡石中可以含有特别丰富的钽。铌和钽不仅存在于锡石的晶格中，而且铌铁矿和钽铁矿可与锡石共生。

1.2.2 矿业

锡矿的开采方法取决于它的矿床类型。东南亚和巴西的砂矿常用采金船和水力冲采砂泵输运法开采。采金船开采工艺是开挖人工采砂基坑，用斗式采金船或吸扬式采金船从矿床侧边或沿矿层底部移动切割采砂，直接在船上洗选和重力选矿获得粗精矿，被分选的废渣(砂和尾砂)排放到船尾基坑远后边。小型砂矿床通常用水力冲采砂泵输送法开采。该法的工艺是用水射流破碎锡砂矿层，砂浆集中流入矿浆池中，接着用砂泵扬送砂浆到洗矿槽或锡矿洗槽(一种带缓坡的木制溜槽，槽内安装间隔式格条)。密度较大的锡石被阻挡于格条之间形成粗精矿，密度轻的尾砂废水排入尾矿坝。上述两种方法获取的粗精矿，都必须送至精选厂用各种物理精选法精选，例如用跳汰机和摇床进行传统的重力分选；用现代化重力分选机(如 Bartle's Mozley 分选机，Bartle's 和 Vanner's 交叉皮带分选机)精选；依密度大小进行重介质分选；利用矿石的特殊性质——矿石表面性质的差异进行泡沫浮选；利用矿石电磁性差异进行静电分选；以及利用矿石磁化率的差异进行磁性精选。现代重力分选机的发展主要侧重于从砂矿中回收矿粒更细的密度大的矿物。用这些精选方法已经成功地改善了矿物的回收率。冲积残积砂矿用物理精选法，其精矿锡含量达 70%以上而相对地不含杂质。

矿脉型矿床用普通露天开采和地下开采。选矿前必须将矿石压碎细磨以便使矿物颗粒解离。要求磨细的程度取决于被解离矿物颗粒的大小。一般地磨得越细，能耗越高，精矿中含有回收的矿物颗粒越少。尤其脉状矿体中的细微矿物颗粒用重力选矿难以回收锡金属。因此对这类矿石必须进行浮选。用物理精选法从原生矿物中精选获取的精矿和从砂矿中获取的精矿相比，前者成分更复杂，品位更低(约含 20%—60%的锡)。冶炼前，这类精矿需要进一步加工处理，如用氧化焙烧或氯化焙烧法除掉硫和其它杂质。

·p. 28·

在近代，采用物理与化学综合精选法是总的发展趋势，以便得到更高的金属回收率和更纯的精矿(Denholm 等，1984；Halsall，1984)。实质上，其加工过程是首先利用具有高回收率的物理选矿法进行粗选，接着对含锡 4%—5%的粗精矿烟化硫化物或氯化物优先挥发锡(如对硫化锡或氯化锡)[Flett 等，1984]。对锡平均品位低于 1%或更低的矿石才应用硫化处理，而对锡含量大于 5%的粗精矿应用烟化氯化法。为了处理矿石或试验锡品位 5%左右的粗精矿，澳大利亚、玻利维亚、德国和中国已经建成了中间试验厂和生产性工厂。在收集烟雾过程中，使硫化锡或氯化锡烟雾转变成氧化物，然后，该氧化物就作为生产锡的原料。

1.2.3 提取和精炼

工业上由锡石生产锡是用碳在 1200—1300℃还原进行的。还原反应在反射炉或鼓风

炉或电炉中进行。从砂矿沉积物得到的较纯的精矿直接冶炼，由复杂沉积物得到的其它精矿往往含有一些有害的杂质，因而需要在冶炼前进行预处理。其中的一种处理是在有熔剂或无熔剂的条件下进行焙烧和浸出焙烧物。焙烧过程中，硫和砷作为氧化物/硫化物除掉了。如果矿中有铋、铜和锌，除掉它们则用苏打或硫酸钠进行焙烧，并用水浸出焙烧物来完成。除掉锑、铋、铅和银一般用氯化焙烧接着进行酸浸出来完成。

经过或未经过预处理的精矿以两阶段冶炼得到金属锡。冶炼的第一阶段生产出金属锡和富锡的(~10%Sn*)炉渣。富锡的炉渣在冶炼的第二阶段于较高温度下进行冶炼得到不纯的金属和低锡的(低于1%Sn)废弃的炉渣。然后，不纯的金属或者返回到冶炼的第一阶段，或者使其冷却至锡的熔点产生液体锡和(称为硬头的)固体铁-锡合金(锡的含量范围在40%和50%之间)。将硬头返回至第一冶炼阶段以提高总的锡回收率。硬头中的铁在冶炼的第一阶段中起还原剂的作用。如果起始的精矿含有太多的铁，以硬头形式循环的负荷对于冶炼炉来说大大加大了。这就促使了新冶炼方案的开发。这些方案之一包含了单一阶段的还原熔炼接着烟化炉渣(Foo 和 Lightfoot，1987)。炉渣烟化中，炉渣用硫或硫化物矿石处理以形成挥发性的硫化物，由此以锡的烟尘回收锡，这些烟尘又转变为氧化物再冶炼。残渣是一种无用的渣，含锡量很低，为0.03%—0.05%Sn。除了工业的反射炉、鼓风炉和电炉以外，现在有大量的新型炉于可选择适合进行熔炼生产。

·p.29·

熔炼过程可在回转炉、顶吹转炉内进行，并采用浸没熔炼的 Sirosmelt 工艺。这些新开发的每种工艺/反应器都包含了能形成高度紊流的反应条件，因此，与反射炉达到的相对低的熔炼速度比较(Floyd，1980)，能够导致提高熔炼速度。在 Sirosmelt 工艺中，靠调整熔池中喷枪的高度和控制燃料—空气的混合比例来控制反应条件，由此或者生产金属锡或者是氧化锡的烟尘。在顶吹转炉内也能应用燃料—空气混合的类似控制，或者生产出金属或是氧化物烟尘。因此，这两种类型的反应器对于冶炼以及烟化或是炉渣的贫化操作都能采用。除此两种以外，还有一些炉渣烟化的其它新的技术。这些是旋涡烟化、锍烟化和顶端喷射。在旋涡烟化中，细而分散的硫化物质与燃烧空气、辅助燃料一起吹入水冷的旋涡炉内。在炉渣烟化中，炉渣装入渣池或一般的炉渣烟化炉用油或粉煤燃烧，并用外加的空气鼓风以焙烧硫化物。在锍烟化中，炉料以球团或制成丸送进衬耐火材料的锍池，燃烧硫化物的空气鼓入锍中。在每种情况下，产品是一种铁的硅酸盐渣和含有二氧化硫的燃烧气体、一氧化碳、二氧化碳、氮气以及连同硫和硫化锡一起的蒸气。硫和硫化锡在熔池以上燃烧产生更多的二氧化硫和氧化锡的烟尘。每种情况下烟化的综合化学原理是同样的，但反应路径、过程的动力学和热效率是不同的。图1-1示出了加工不同锡原料的各种方案的工艺流程。

从第一次的和炉渣冶炼阶段得到的不纯锡作进一步的精炼，以除去在冶炼时进入的金属杂质。精炼以两种方法完成：用火精炼或电解精炼，或两者结合。火精炼由两步组成，也就是熔析和沸腾或扦树。熔析在一种倾斜炉床内进行，金属在这种反射型炉内加热到刚刚高于锡的熔点。纯锡熔体沿炉床流下而形成高熔融合金和化合物的杂质保留下来。第一阶段除锡后再进一步提高温度，以不纯锡的形式得到附加的金属作进一步处理。剩下的

* 除特殊指明外，给出的都是重量百分数。

• p. 30 •

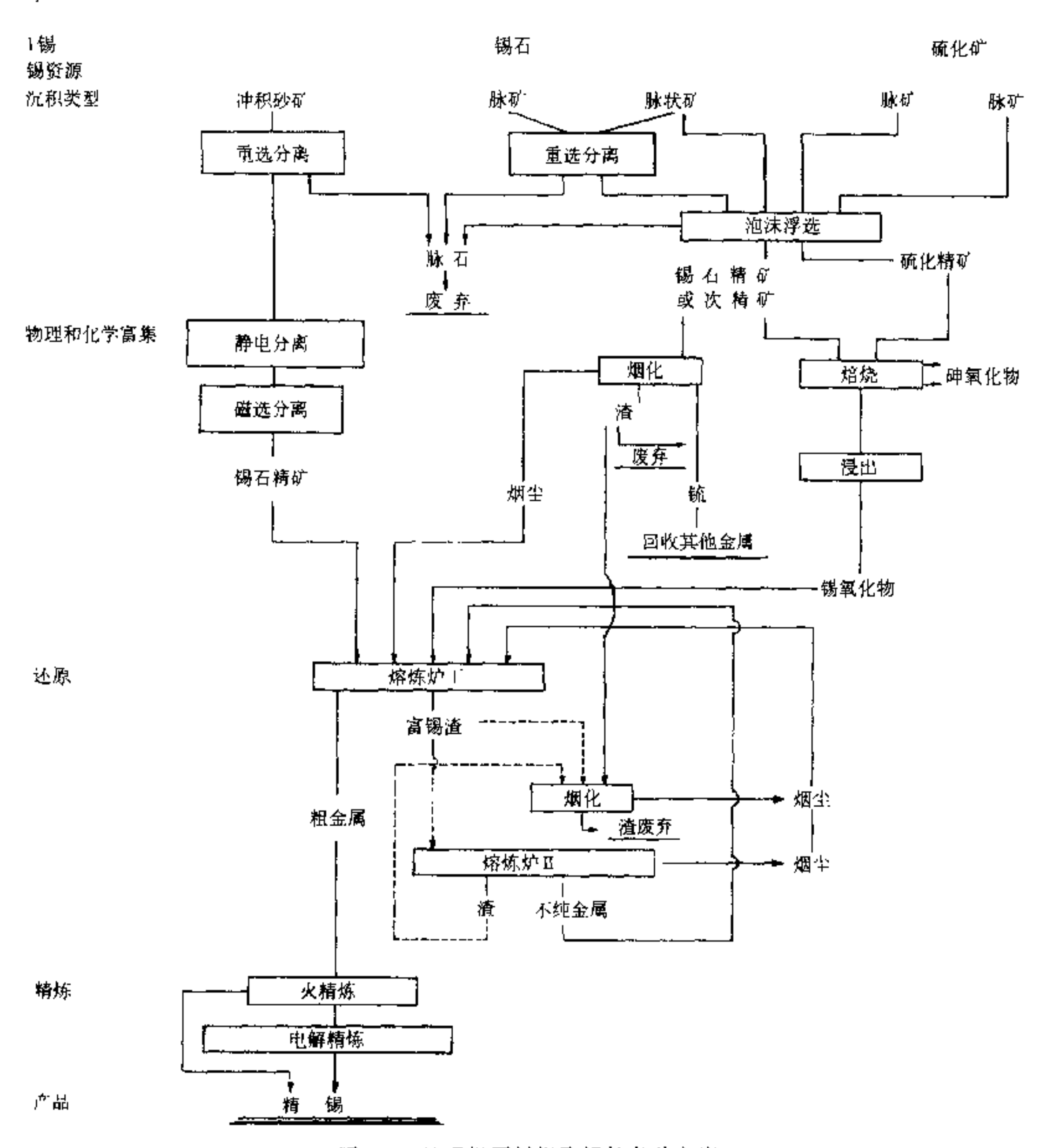


图 1-1　处理锡原料提取锡的各种方案

炉渣送回冶炼阶段。在第一阶段中由熔析得到的较纯的锡用扦树或沸腾法作进一步精炼。在此过程中，液体锡用青木或压缩空气搅拌引起有力的紊流并伴随着杂质氧化而形成炉渣。而后撇去炉渣。火精炼的锡其纯度一般大约为 99.85%。如有必要，可在水溶液电解槽中用硫酸做电解质以火精炼的锡做阳极进行电解精炼，达到 99.99%Sn。

在最近 25 年中，大量的努力不仅是改进现有的工艺而且也发展了替代的工艺方案，包括锡石的氯化和部分还原。从氯化物和部分还原的二氧化锡(Pearson 等，1977a，b)得到的锡已用各种方法回收了。大多数替代工艺已发展到了试验用的规模，或小型阶段，或实验型小规模工厂试验。

• p. 31 •

除了一次资源以外，一定量的锡也是从它的二次资源如工业废品和废料中再生的。对

于轻度污染的高锡合金废料往往进行反复熔化、精炼，以除去有害的杂质，最后为了再使用或其它应用而调整成分。为了提纯金属，严重污染的高锡合金废料，往往用一系列的化学和冶金工序处理，以除去所有的杂质。于是，反复提纯步骤的要求比处理一次资源所采用的多得多。锡的另一些资源是锡板碎片和用过的锡罐。从这些资源中得到的锡能以许多方法作选择性溶解或萃取，如化学的或在有氧化剂存在下在苛性钠溶液中电解溶解或在大约 50—80℃与干燥氯气选择氯化(Germain，1983)。前两种情况中，在水溶液中以钠盐的形式得到锡，后一种中则以氯化锡的形式出现。而后，从所有这些过程中得到的锡回收为氧化物、任何别的化合物或是金属锡。

1.3 性质和物理冶金

1.3.1 化学性能

在周期表中锡同碳居同一族，也就是第四族并因此它有许多与碳有关的特性。锡的一种同素异形体是灰锡，具有金刚石立方结构，高电阻率和半导体特性。锡也有形成锡-碳有机链化合物的倾向。在锡中，价电子壳层或最外电子壳层有四个价电子，第五壳层的 s 和 p 轨道中各二个，于是显示了 2 和 4 两种稳定的价态。化学上，锡的本质是两性的，它与强酸和碱起反应，但能耐一般的中性溶液，并且因而在许多弱酸、碱和中性溶液中有好的抗蚀性。在有氧和/或氧化性盐的水溶液中能大大地增加腐蚀速度。锡不与许多气体发生反应，如氮、氢、二氧化碳或氨气，但它很容易与卤素和潮湿的二氧化硫作用[1]。

锡显示了相对于铁的有趣的电化学特性。在普通的环境条件下，锡相对于铁是阴极。在铁上的锡镀层做阳极防护因而又保护了铁。然而，如果镀层上有小针孔，则促进了腐蚀，铁基体就出现点蚀。在有空气的酸性介质中，在铁锡的电化学匹配中存在一种相反的电势，由于这种原因，锡相对于铁又成了阳极。利用电化学特性中的这种相反的性能，锡用来做食物和饮料罐。由于在锡罐中锡是阳极，则优先腐蚀锡。借助溶解获得的锡盐防止了铁的腐蚀，因而免除了铁污染的有害作用，保护了食物。锡并不影响食物的香气和滋味，也不改变食物的颜色。更重要的是由于它的无毒特性，在食品元件中采用了一定量的锡。

1.3.2 物理和力学性能

• p. 32 •

锡有 10 个自然存在的稳定同位素，平均原子量为 118.69。它有两个同素异形体，白锡和灰锡，同素异形转变温度是 13℃。低温形态的 α 称为灰锡，本性是半导电的，具有高电阻率和一种金刚石立方结构。白锡(β)的结构是体心正方的。它的特性是软的、可延展的和金属性的。两种同素异形体之间的体积差大约是 27%。因此，从白锡转变为灰锡时出现明显的膨胀，表面上显示出一种半球状的突起或瘤，这称之为锡疫。在 13℃从 β 转变为 α 是极其缓慢的，但在 −40℃则进行得十分快。同素异形转变及其速度取决于温度、纯度和以前的机械史。在工业等级的金属中，像铅、锑和铋这些杂质总是有的。所有这些杂质

[1] 潮湿的二氧化硫不是卤素的例子。原文将二氧化硫作为卤素例子不妥——译者注。

都使转变延迟，从几小时到数百天，决定于杂质的含量。如果金属没有任何预先存在的核，也观察到纯锡即使在−40℃暴露3年也不出现从β到α的转变。存在不均匀性能诱发形核，如具有金刚石立方结构的第二相粒子或反复转变循环产生的应变中心。与纯锡有关的另外一些独有特性是'锡鸣'或在塑性变形时放出的开裂噪声。铸件、粗晶粒的棒弯曲时这种现象是显而易见的，这是由晶体在{301}面上的孪生引起的。选择了锡的一些物理和力学性能提供在表1-1中。

表1-1 锡的物理和力学性能

性质	条件	数值
原子序数		50
原子量		118.69
晶体结构	β锡(白锡)	b.c.t.
	α锡(在13℃以下灰锡)	f.c.c.
密度	15℃的β锡	7.29g/cm^3
	15℃的α锡	5.77g/cm^3
	液态锡	6.976g/cm^3
熔化温度		231.88℃
沸腾点		2625.0℃
热导率	100℃的β锡	60.7W/(m·K)
线性热膨胀系数	50℃	23.1μm/(m·K)
比热	10℃的α相	205.0J(kg·K)
	25℃的β相	222.0J(kg·K)
电阻	20℃的β锡	12.6μΩ·cm
	200℃的β锡	23.0μΩ·cm
	0℃的α锡	300.0μΩ·cm
超导电转变温度		3.73K
逸出功(电子功函数)		4.64eV
杨氏模量	在20℃	49.9×10^{9}N/m^2
抗拉强度	在20℃	14.5×10^{6}N/m^2
	在100℃	11.0×10^{6}N/m^2
	在200℃	4.5×10^{6}N/m^2
Brinell硬度	在17℃	4.02×10^{6}kg/m^2

1.3.3 锡合金相图

锡强烈地倾向于与许多元素形成有序的金属间化合物。在锡的许多平衡相图中出现了若干成分范围窄的金属间化合物反映了这个特点。一些重要的锡的金属间化合物排列于下：

a) 立方的$L1_2$结构(Cu_3Au型)：$CaSn_3$，$LaSn_3$，$CeSn_3$，$PrSn_3$，USn_3，Pd_3Sn和In_3Sn。

b)六方的$D0_{19}$结构(Mg_3Cd型)：Ti_3Sn，Mn_3Sn，Fe_3Sn，Ni_3Sn和Pt_3Sn。

c)六方的$B8_1$结构(NiAs型)：Mn_3Sn_2，Fe_3Sn_2，Co_3Sn_2，Ni_3Sn_3，Rh_3Sn_2和Pd_3Sn_2。

d)四方的$C1_6$结构(Cu_2Al型)：$MnSn_2$，$FeSn_2$，$CoSn_2$和$RhSn_2$(>500℃)。

取决于现有相反应的本性，锡的相图能粗略地分为四类：共晶相图，包晶相图，显示了

许多金属间化合物的相图和显示了液相不溶混的相图。

· p. 33 ·

锡与铋、镓、铊或锌的二元相图是简单共晶类型的。这些合金中存在低熔融共晶体使其适合作易熔合金应用。锡-铅系的简单共晶图示于图 1-2 中，并排了锡-铟图，其中在两个中间相 β 和 γ 之间形成共晶，这两个相分别具有伪体心正方和六方结构。液相线温度作为合金化元素（锌、铅、铊、镉、铋、铟和镓）的原子百分数函数的曲线图（图 1-3）表明，这些共晶图的富锡边的液相线接近吻合。虽然对应的富合金边的液相线不是一条线，但这些系统的共晶温度遵循着如同各个合金化元素的熔点高低一样的次序。

锡与锑、银和铌的相图用两个或更多的包晶反应表述。随着液相线从高熔点金属向锡边下降，接触到了这些包晶反应。锡锑相图（图 1-4）表明了有 β-SbSn 相，它是大量轴承合金的一种重要显微组成。在共晶和包晶两种系统中，端际固溶体往往显示了合金化元素的极限固溶度。

· p. 34 ·

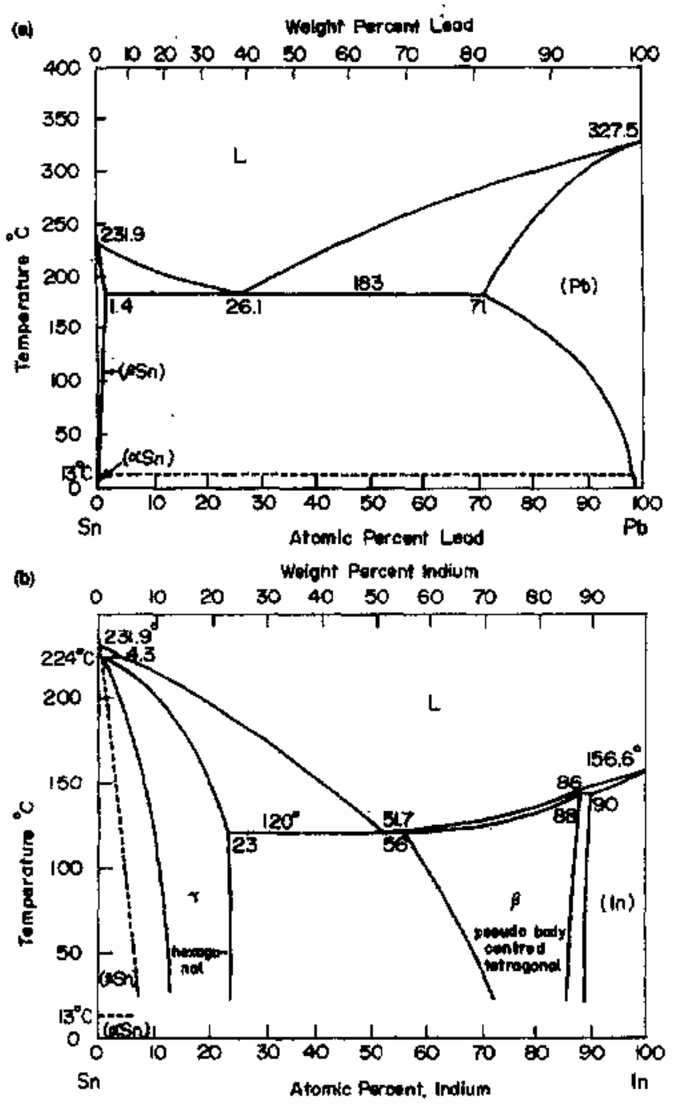


图 1-2 (a)锡-铅和(b)锡-铟相图(Massalski,1986)

锡与低熔点碱金属如钾和锂的相图显示了一些线性化合物，它们或者是固液同成分熔化的，或者是在比组元元素的熔化温度高得多的温度下通过包晶反应形成的。这种情况下，液相线在中间成分位置显示了极大值(图 1-5)。锡-硒和锡-硫相图(图 1-6)是相似的，显示了液相线温度从两个纯组元的熔化温度急剧上升。一个组元在另一个组元的端际固溶体中的溶解度是极小的。甚至在这些系统中液相不混合，如相图中含有两个液相的相区所表达的那种。

锡溶入锆、钛、铪、镍、钯或镁基合金的固溶体中达到了有效的量，并因此在这些金属

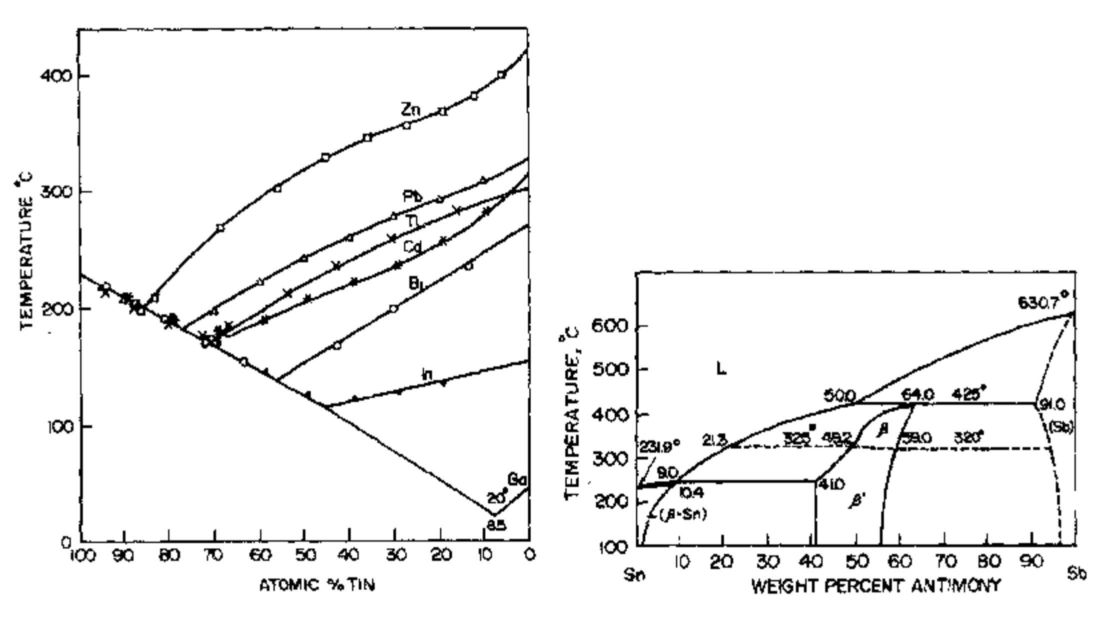


图 1-3　显示锡的各种二元共晶相图液相线方向的线图

图 1-4　锡-锑相图(Massalski，1986)

• p. 36 •

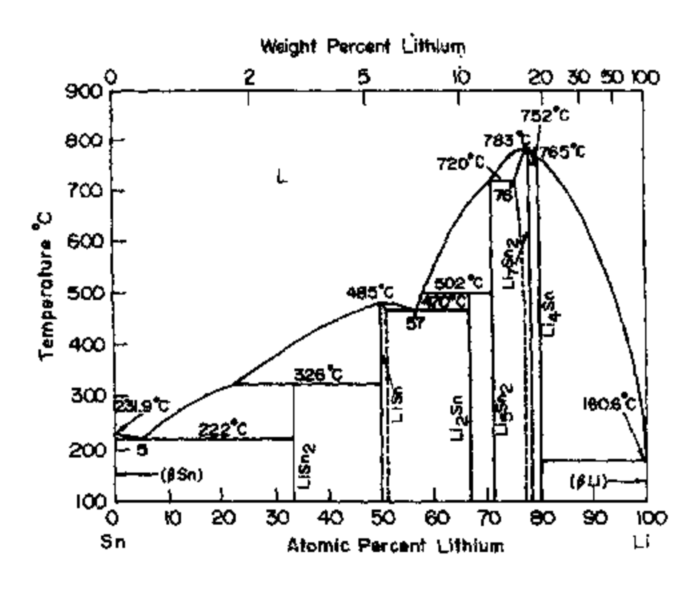


图 1-5　锡-锂相图(Massalski，1986)

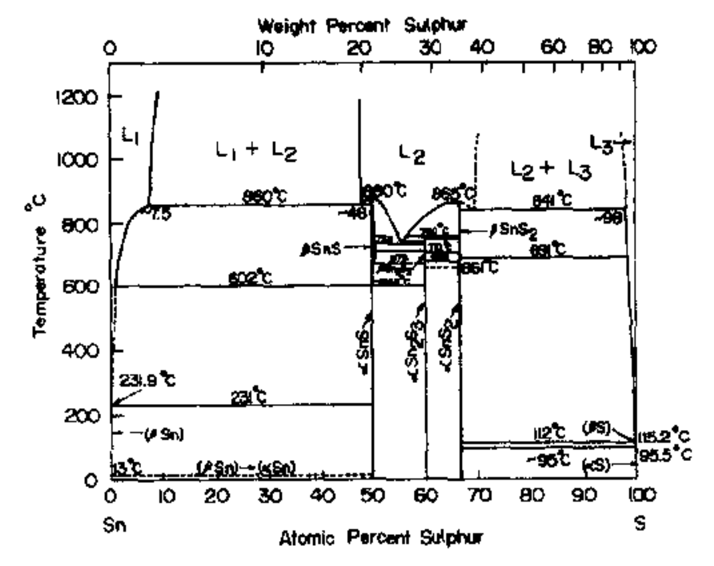


图 1-6 锡-硫相图(Massalski，1986)

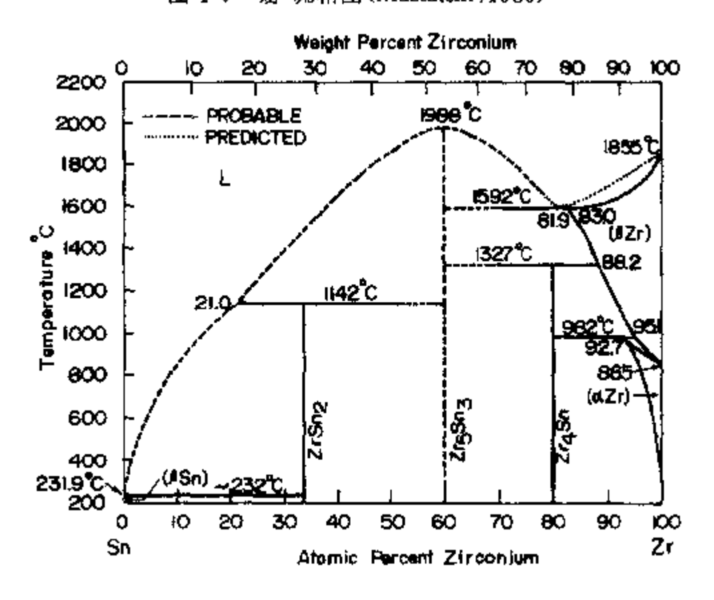


图 1-7 锡-锆相图(Massalski，1986)

基的许多工业合金中作为合金化元素加入。然而这些元素在锡中的固溶度是极小的。所有这些系统的相图能归纳为一种类型，从锡端到金属间化合物的固液同成分熔点逐步提高液相线，金属间化合物与端际固溶体又形成共晶。存在几个涉及包晶和包析反应的其它金属间化合物使这些相图更复杂。锡-锆相图作为一个范例示于图 1-7。

1.3.4 锡合金的强化机制

纯锡是很软的金属，室温下它的极限抗拉强度(UTS)略高于 10^6Pa。为了各种应用，用合金硬化的有效技术对锡进行强化处理。

固溶强化是经常采用的，但由于只有少数几种元素在锡中有限溶解，这个领域受到了相当地限制。锌、镉和铋的溶解度极限低于 2%，而锑和铟的溶解度极限在 6%—7%的范围内。首先将这些元素作为强化锡合金的合金化添加剂。这种固溶强化的有效性，如图1-8

(Hedges 等,1960)所示,锌达到了最大值,它的溶解度是所述元素中最低的。这是预料之中的,由于溶质和溶剂原子尺寸有较大的差别,势必会限制溶解度而提高强化效力。两种或多种溶质联合使用是更有效的,如像在含有约1%Ca和3%—9%Sb合金中所见到的。

在许多锡合金中普遍地采用第二相分布强化。有序的金属间化合物如Ni_3Sn_4,$FeSn_2$,Cu_6Sn_5和SbSn弥散在富锡的固溶体基体中能引起本性软的锡明显地硬化。对于沉淀和基体之间不同组合的粘附程度没有详细研究。氧化铝和碳化硅弥散粒子不能硬化锡合金的事实启示,沉淀相的粘附性对于硬化至少在有限的程度上是必要的因素。

采用固溶接着进行时效的普通时效硬化处理能获得通过金属间化合物沉淀的强化。最适合于通过时效处理硬化的合金含有1%—2%Cd和9%—14%Sb。这些合金激冷铸造形成了过饱和固溶体,在100—140℃的范围内时效,由于SbSn或CdSn沉淀的分布产生硬化。

二元或多元相图富锡边上的一些中间相具有高硬度。例如,镉-锡系的β合金(A3结构)在激冷条件下硬度高于30VHN。然而,由于室温时效β相分解为富锡和富镉相的混合物,这个过程并伴随了逐渐软化。锡-铟系的γ相(六方结构)室温下是稳定的,但硬度不很高(~10—12VHN)。由于β和γ是同晶型的,在具有高硬度和室温稳定性的锡-镉-铟中间相的基础上配制三元合金是可能的。

· p. 37 ·

通常使用的加工硬化的强化方法对锡合金是不适合的。因为纯锡及其一些合金当最终的冷加工量超过约20%这个极限时(Hedges 等,1960)硬度随冷加工量增加而下降(图1-9)。这种异常特点能用锡基合金在室温下进行自发再结晶解释。当冷加工量超过再结晶晶粒形核的临界值时,发生了自发的再结晶。这就解释了这些合金中的加工软化现象。要

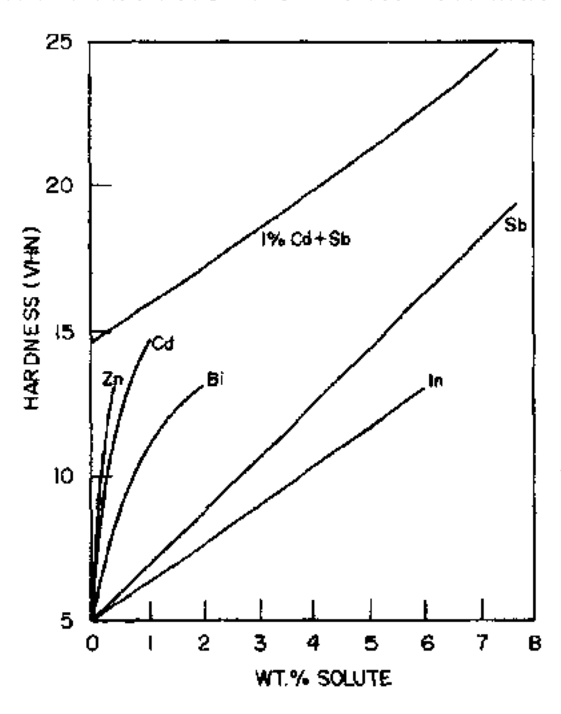


图1-8 溶质含量对锡基固溶体硬度的影响(Hedges 等,1960)

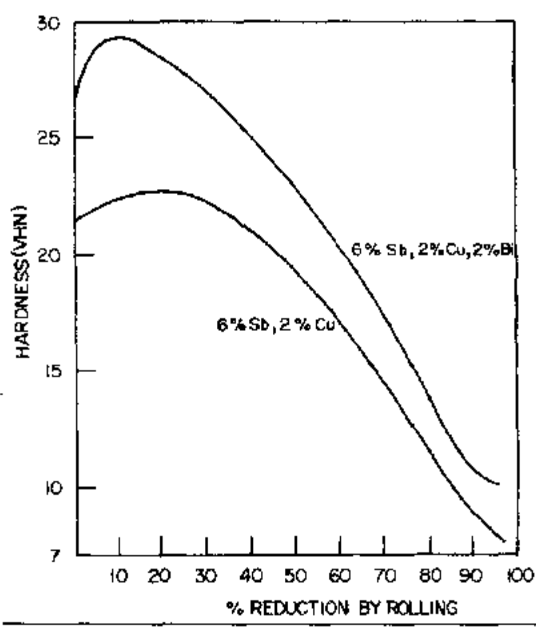


图1-9 冷轧对两种锡合金硬度的影响(对着相应的曲线指出了合金成分)(Hedges 等,1960)

注意到硬度值随冷加工量的增加下降到原来的硬度以下。这可能是由于消除了存在于起始材料中的残余应力。此外，有利的结晶学织构的发展对软化过程也有影响。

· p.38 ·

1.4 锡及其合金的应用

1.4.1 使用的型式

使用锡的最早记录追溯到大约公元前3000年，制作青铜武器和器具以及装饰品。此后发现了许多新的和特殊的应用。金属锡几乎总是和其它金属结合使用，或者作为镀层或者作为合金化组元。因为它的力学强度低妨碍了纯锡作为结构元件使用。在现代工业中，锡的重要地位是由于它的一些别的基本金属特性，也就是它的低熔点、无毒性、较小的化学反应性和与大多数金属的润湿倾向。锡及其合金的低熔点和好的润湿性是它作为钎料使用的原因。无毒性和耐腐蚀性是它以锡薄板作为封装食品和饮料使用的主要原因。利用它能与许多普通金属形成合金的能力配制了各种工业合金。锡有保持油膜的能力，使其能很好地适合于在轴承合金中使用。除了这些通常的应用以外，锡还在许多其它领域找到了特殊的应用，如核能、宇航、半导体合金、玻璃制造业以及锡的有机和无机化合物的制备中。最近20年，世界上锡的每年总产量160 000—200 000吨。大约到1984年为止，锡的最大使用量是在锡的薄板工业中(Carlin，1985；Pitman，1988)。电子和自动化工业的进步使得锡在钎料合金中的应用有了显著的增加，目前这一部分占了锡消耗量的最大部分。搜集了一些国家的产量和消耗型式的数据列于表1-2。

表1-2 选择的国家内锡使用的型式(百分率)

用途	1984	1986
锡板	31.8	29.4
钎料	29.1	29.7
白合金	6.3	—
青铜和黄铜	6.4	—
化学制品	10.0	13.9
其它	16.4	26.9[a]
锡的总消耗量(t)	153 500	148 700

a. 包括白合金和青铜。

锡、锡合金及化合物的各种应用的一些重要特性在下列部分描述。

1.4.2 纯锡

· p.39 ·

纯金属锡在少数很特殊的应用场合中使用。如锡粉，在青铜元件的制造中使用，在制造烧结铁元件中作为烧结辅助剂，它也作为枪炮中的润滑剂和在大炮炸药中及时缓冲装置的添加剂。由液体金属用空气喷雾进行粉末的工业生产。如图1-10中说明的，喷雾的锡粉末颗粒具有球状形态和相当均匀的尺寸。锡箔用来制作电容器和制作衬里罩的层叠锡箔。锡丝在制作熔断器和安全栓中使用。锡管、筒子以及锡衬里的容器用来输送和/或

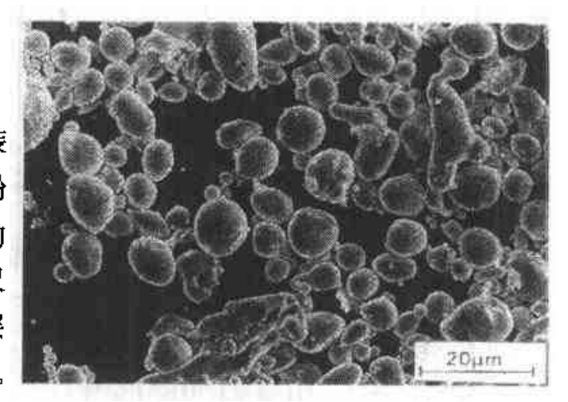


图1-10 喷雾锡粉颗粒的形态

贮藏蒸馏水、碳酸饮料、啤酒和葡萄酒。以 Pilkington's 漂浮玻璃工艺(见本丛书的 9 卷中 1.4.4.3 部分)制作大块玻璃板中使用锡的熔池。在漂浮玻璃工艺中,熔化的锡提供了一种光学平滑的表面,熔化的玻璃铸造在此表面上,因此可以省去繁重的抛光步骤。这样生产的玻璃板适合做窗格玻璃、镜子、汽车挡风玻璃等。在电解沉积制作锡板和锡合金镀层中,纯锡也做阳板使用。

1.4.3 锡板

当今世界上生产的总锡量,将近三分之一用来制作锡板,锡板实际上是一种用锡的薄层覆盖在两个表面上的低碳钢(大约含有 0.1%C)的薄板或带。锡板有合乎要求的强度特性、耐久性、钢的制造性、好的耐蚀性、对于化学和食物制品的贮存适应性和锡的美学外观。大多数事先镀覆的薄板用来制作食品和饮料用的锡罐以及颜料、烟雾剂和许多其它制品的容器。除了包装应用以外,锡板总量的约 10%用在汽车、电动车辆和电子工业及各种装饰品中。这种应用中,耐蚀性、焊接性和美学外观是重要的。因为大多数锡板的应用取决于表面积,即根据给定的面积需要多少张板来制作,锡板的贸易建立在面积的基础上而不是重量。标准单位是一种 $100m^2$ 的 SITA(System International Tinplate Area)。

锡板上锡镀层的厚度能在小于 1 个微米到数微米之间变化,且在两边的厚度可以是相同的或是不相同的。锡板上的锡镀层厚度通常以 g/m^2 表示,例如 $11.2g/m^2$ 厚度对应 1.54μm。用来制作锡板的薄钢板或带的厚度在 0.15—0.5mm 之间。锡板的力学性能基本上取决于钢板的性能,钢板的性能又可通过控制制作工艺过程中所采用的轧制和退火规程来调整。因为制作和涂覆过程是各自独立的,因此,生产一种具有所要求的力学性能和镀层厚度相结合的锡板是可能的。工业实践中,用镀层厚度、钢的化学成分和状态标明锡板。两面具有相同厚度锡的用符号 E 代表,具有不同厚度的用 D 代表。例如,E5.6/5.6 表示在锡板的每一面锡的厚度为 $5.6g/m^2$,D11.2/2.8 表示在锡板的一面锡的厚度是 $11.2g/m^2$ 和另一面是 $2.8g/m^2$。

· p.40 ·

当今用来制作锡板的大多数钢是用氧气炼钢法生产的。靠适当地选择原料和工艺参数将化学成分控制在特定的范围内。制作锡板的钢一般含碳量在 0.04%—1.12%,硫 0.015%—0.05%,磷 0.015%—0.02%,硅 0.01%—0.02%,铜 0.02%—0.2%和镁 0.2%—0.6%的范围内。一般镍、铬和钼不故意添加,但它们能存在于 0.04%—0.06%的范围内。为了包装某些类型的食物需要提高耐蚀性,必须限制钢中每种残留元素的量小于 0.02%。

化学性能符合要求的钢锭用热轧和冷轧相结合进行轧制得到所需厚度的带或薄板。轧制过程一般在串联轧机上连续轧制。热轧以后,除掉带上的锈皮、洗净并冷轧到 80%—90%的冷缩减率。而后再一次地洗净薄板并在非氧化性气氛中退火。适当地控制冷缩减量和退火周期,能提供所需要的综合力学性能,具有大约 330—670MPa 的 UTS 和延展性、韧性以及定向性能的变化程度。大多数退火在铁素体向奥氏体相转变温度以下进行以完成再结晶和晶粒生长。而后,薄钢板经过冷压缩量为 1%—4%的状态轧制以达到最终性能和表面光洁度,或者经过其它的冷轧循环生产出制造双倍压缩锡板用的薄板,这种板

刚而强。但是，双倍压缩的薄板有很强的方向性。薄钢板要作厚度、表面缺陷、气孔等检查，并去掉有缺陷的部分；从薄板上切去毛边、再进行脱脂和酸洗处理干净。这就为表面镀锡做好了准备。薄钢板表面上的锡镀层或者通过钢板在熔融的锡池中浸泡，称之为“热镀锡”或者通过锡从水溶液中电解沉积得到。

世界上，大部分(将近 98%或更多)锡板是用电解沉积工艺生产的。电解法适于敷涂很薄而均匀的锡镀层，也提供了镀层厚度的精确控制，而且非常适合在薄板的任何一面敷涂不同厚度的锡镀层。电镀锡薄板是通过锡的连续电解沉积生产的，通过在一端设有开卷机、修剪机和焊接及打成卷，在另一端有卷带机及剪切机的生产线，使锡镀覆在以高速(约10m/s)移动的薄钢带上。这种带起始是通过一条包括碱溶液组成的清洗线除油并脱脂，接着用水清洗。而后，洗净的带通过一条电沉积线移动，这条线包括含水的锡溶液作为电解液和锡做阳极；带作为阴极使用。除掉耗尽的锡阳极并周期性地补充。制造锡板的电解液是专有的，但可将其粗略地分为四种不同的类型。用于镀锡钢板(基于硫酸亚锡和磷酸的结合)，卤素(基于氯化亚锡/氟化亚锡)，酸性的氟酸亚锡和碱性的锡酸盐。所有这些电解液中，只有碱性的锡酸盐电解液能生产出光滑的镀层，没有任何附加物，但沉积速度是其它电解液的一半。为了得到光滑而粘附的镀层，所有其它的电解液都需加入一些有机的添加剂。沉积生产线能布置成水平的或垂直的。水平线用于卤素方法。这种方法中阳极水平放置，带从其上方移动，于是在一面产生了镀层，即在一连串的槽子中钢带面对的那一面上。另一面在另外的一连串的槽子中镀覆。垂直的电解线适用于所有其它的电解液，在这些电解线中阳极垂直悬挂在两个带之间，因此，在两边同时完成了镀锡。

· p. 41 ·

当电镀的锡有阴暗的粗糙外观时，能用流动增亮处理提高镀锡板的物理外观和功能特性。这种处理中，用电阻或感应加热经过很短的时间使带的温度稍高于锡的熔点。而后将带急速沉入水中。作此处理时，由于表面熔化，表面被擦亮了，也在镀层和薄钢板之间存在一种反应，结果在界面上形成了一薄层 $FeSn_2$ 金属间化合物。这种化合物的形成不仅提高了附着力也提高了镀层的耐蚀性。为了防止过量的氧化和粗糙的搬运，先在铬盐池中进行钝化处理，而后在表面覆盖油膜对流动增亮板作进一步的保护。

做电解沉积用的阳极一般纯度为 99.8%，但采用高纯金属的倾向也在增加。电解锡板上锡镀层的厚度往往在 0.3—0.8μm 范围内。现在对不同杂质的影响和高纯锡(对有害杂质作好的控制)的有效性有了较好的了解，有可能使镀层厚度降至大大小子 0.1μm，面不降低镀锡层的质量。

制作锡板的另一方法是热镀锡，这种方法就是把薄钢板或带浸没在熔化的锡池中。这种工艺能够以间歇的过程或连续的过程来完成。连续过程包括清洗和酸洗的薄板首先通过熔融的熔剂(可以是氯化锌或锌和氯化铵的混合物)，而后通过一个保持在 280℃和325℃之间的熔融锡池，最后通过一个脱脂槽或一个手掌状的油池。所有这些归并到一个匣子中单独装配。适当选择池子的温度、薄板保持的时间和放在脱脂槽中的弹跳加载辊上的压力能控制锡镀层的厚度。实际上，脱脂槽中的辊刮去了锡板上多余的锡，有利于较好地控制厚度。与电解法得到的锡板比较，热镀锡生产的锡板一般是较厚的并有一层较厚的 $FeSn_2$ 中间层。镀层的本性取决于锡中杂质的量和种类。由于生产出来的镀层是光亮的，

不需要任何附加处理。然而镀后的钝化和润滑与制造电解锡板所采用的相同。对于在复杂形状的各种物品上覆盖锡镀层也采用热镀锡的方法。这种情况能采用摩擦接触或采用粘附或敷粉到洗净并预热了的表面上覆锡。

• p. 42 •

虽然锡镀层对于制作锡板是有用的，而某些锡合金的镀层对于各种应用也是有益的。

1.4.4 锡合金镀层

锡合金镀层一般有高硬度、较光亮、且有比纯锡更好的耐蚀性。一些合金镀层是锡-铅、锡-镍、锡-锌、锡-镉和锡-铜合金的镀层。这些镀层中，仅有锡-铅合金能够热浸镀或者电解共沉积方法镀，而所有其它合金的镀层只能采用合金化组元从含水的电解液中共沉积的方法生产。各种锡合金镀层的一些重要特点列于表 1-3。

表 1-3 锡合金镀层的重要特点和性能

合金	成分范围	性质	应用领域	敷镀方法
SnPb	钎料成分 ~60% Sn	适合钎焊	电气接插件，电子工业的印刷电路，汽车散热器，印刷业	氟硼酸盐和无氟硼酸盐的专利电解液
	镀铅锡钢板 8%—25% Sn	耐腐蚀，可焊性，改进了可拉性	汽车工业的燃料箱，燃烧空气的过滤器，散热器，热交换器，电导管底座，接插件，冷却器，户外固定装置	在连续的轮机上热浸镀
SnNi	65% Sn	坚硬的，耐锈和耐蚀，保存油	钟表元件，活塞和制动机械，拉拔和科学仪器，电气装置，装饰光学器材	$SnCl_2$，$2H_2O$，$NiCl_2$，NH_4HF，70℃，pH 2－4，阴极电流密度 260 A/m²
SnZn	70%—85% Sn	容易钎焊的	电气和电子装置，工具，制动机械，液压机器元件，汽车应用	锡酸钠或锡酸钾，氰化锌
SnCd	20%—50% Cd	在潮湿和海洋环境中对钢有好的保护作用		锡酸钠和氰化镉，氟化物-氟硅酸盐溶液
SnCu	7%－20% Sn	高耐磨损和耐蚀性	液压装置	锡酸钠或锡酸钾，氰化铜
	40% Sn	耐锈	家用物品，台面制品	锡酸钠或锡酸钾，氰化铜

· p. 43 ·

1.4.5 锡在核反应堆中的潜在使用

20 世纪 60 年代末发展了核反应堆原理的一种新概念，这是基于氮在锡中的溶解度及氮和铀的反应能力与温度的相依性。使用锡是因为在 1475—1800℃温度范围它能溶解氮，因此使其能作为化学试剂。在这种反应堆中，铀溶解在锡中，而后在石墨衬里的反应堆容器中于轻微的氮气压力下保存。铀与溶解的氮反应并生成氮化铀沉淀沉入容器底部。当氮化铀的量达到临界值时，核裂变开始。然而，当温度上升过高，氮化铀溶解，铀进入溶体，由此减少了氮化铀的量，因而减缓了裂变的链锁反应。相反地，当温度降低时，氮化速度增加，这又增加了氮化铀的量，因而加大了裂变链锁反应的速度。这种类型的反应堆脱离工业实际还较远。

1.5 软焊合金

焊接头往往作为提供连续传导热和电的一种方法，或者用于密封液体和气体。这些应用中焊点不承受像在其它一些应用中那么高的机械应力，如悬浮微粒贮存器，小汽车散热蓄水箱和致冷设备。

1.5.1 软焊合金的性能必要条件

焊接头的主要要求排列如下，虽然在一种特殊工作条件下这些内容往往不是同时要求的。

i) 提供通过焊缝传导热和电的通道。

ii) 机械地连接元件并在从深冷到约 220℃的温度保持要求的强度。

iii) 坚固地密封液体和气体。

根据焊接头使用的范围和工作条件选择钎料合金和钎剂的成分并挑选钎接技术。在电子学领域内，电连通性是最重要的。钎料合金的电导率是相当低的，仅为铜的 8%—15%。然而，这并没有在电路中导入明显的电阻，因为传导路径短和接触面积大。焊接头的强度目标是要求焊点能抵抗由于气体或液体的压力或是热波动引起的应力。接头的质量受下列三个因素的影响：要焊合的表面的本性，所使用的钎料合金和钎剂的选择，这些因素帮助得到两个工作面之间的紧密结合。所有这些因素控制了熔融的钎料对固态基本金属表面的润湿过程。因此，需要了解润湿机制及其测定。这些内容在下列部分讨论。

· p. 44 ·

1.5.2 润湿性的测定

钎料在表面上的润湿性和铺展性用界面张力的平衡解释，如周知的力图（图1-11）三角形所示，展示了用基底金属（M）和钎剂之间的、熔融钎料（S）和基底金属（M）之间的以及熔融钎料（S）和钎剂（F）之间的界面施加的表面张力。相应界面的比界面能 γ 分别用 γ_{MF}、γ_{SM}和 γ_{SF}标示，三者会交点的力平衡表示为

$$\gamma_{MF} = \gamma_{SF}\cos\theta + \gamma_{SM} \tag{1-1}$$

此处 θ 是润湿角。

随着 θ 角减小，达到较好的润湿，并作为结果，通过低 γ 材料（钎料）在高 γ 的基底材料上铺展，总表面能下降。

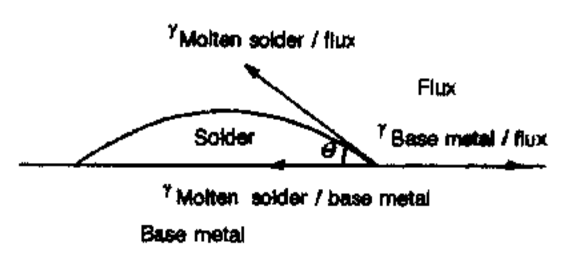


图 1-11 基底金属、钎料池和钎剂保护层之间的界面张力的图示

润湿性的定量评定包含了测定丝状试样部分浸没在熔融钎料池中所受的力（Manko，1964）。准确的润湿平衡，就是通常所说的弯液面，划出力相对于时间的图，它给出了一个"润湿史"。试样经受的力 F，是浮力和毛细作用力总合的代数和。F 能写成

$$F = \gamma l\cos\theta - Q\nu \qquad (1\text{-}2)$$

此处 F＝测定的力，γ＝液－气（或液-钎剂）的界面张力，l＝周长，θ＝接触角，Q＝测定温度下钎料的比重，ν＝试验试样浸没的体积。

因为 γ 往往是未知的，为了测定在给定的时间内弯液面升起的高度使用弯液面测定计。高度 h 与 γ 的联系用下式表述

$$h = \{2\gamma(1 - \sin\theta)/Q\}^{1/2} \qquad (1\text{-}3)$$

在一般的实践中，在两个独立的实验中时间经过 3s 的间隔以后测定力和高度，并用方程(1-2)和(1-3)计算接触角。因为测定 θ 需要两个分离的实验，对两者所用试样的表面条件必须保持一致。

1.5.3 润湿机制

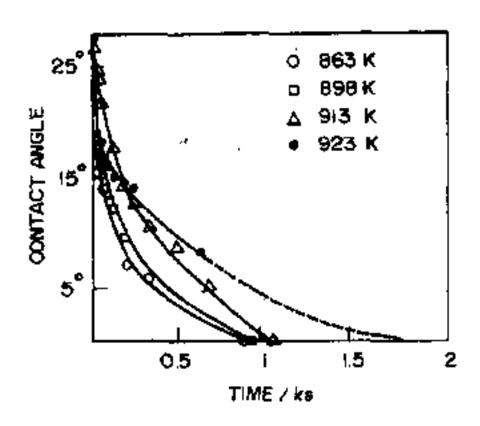
润湿过程是靠降低系统总的界面能而诱发的。一般高熔点的、硬的固体，如金属、金属氧化物、氮化物和玻璃具有 0.5—5J/m^2 范围内的高表面能，而低熔点的软固体往往具有 0.5J/m^2 以下的低表面能。

普遍认为钎接过程只包含靠范德华力的物理意义的润湿。然而，近来的工作无疑地证实了在钎接层中总是形成了固溶体或金属间化合物，并建立了冶金结合。也见到了具有最好润湿性的液体金属快速地与基底金属熔合。

• p. 45 •

锡是许多软焊料中的活性组元，能与许多基底金属如铜、铁和镍润湿和熔合。这些金属在锡中的固溶度很小，并因而在钎接头中形成很薄的一层金属间化合物。

电子探针显微分析（EPMA）表明，固态铜和液态锡在 923K 反应生成了金属间化合物 β 和 γ，它们含有 23—27at%Sn（Hasouna 等，1988）。证明了液态锡在固态铜上的接触角随时间变化，如图 1-12 中所示。随着金属化合物的形成，铜和锡之间的进一步的反应是造成润湿性随时间提高的原因。接触角随反应温度的变化示于图 1-13，大约在 690K 出现了极小值，极小接触角的地方是液体成分与固体成分相差最小的地点。EPMA 分析也证实了，取决于反应温度出现不同的金属间化合物。在 505—703K 温度范围，发现 η 相（Cu_6Sn_5）或者以层状或者以细粒分布的形式在界面上出现。相反地，约在 790K 在界面上形成了 δ 相（γ 黄铜，$D8_2$ 结构），并能在更高的温度（～923K）以薄层形式出现，这可能是锡的界面扩散所致。



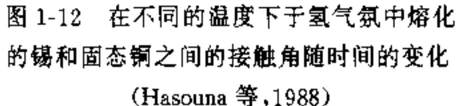


图 1-12　在不同的温度下于氢气氛中熔化的锡和固态铜之间的接触角随时间的变化(Hasouna 等,1988)

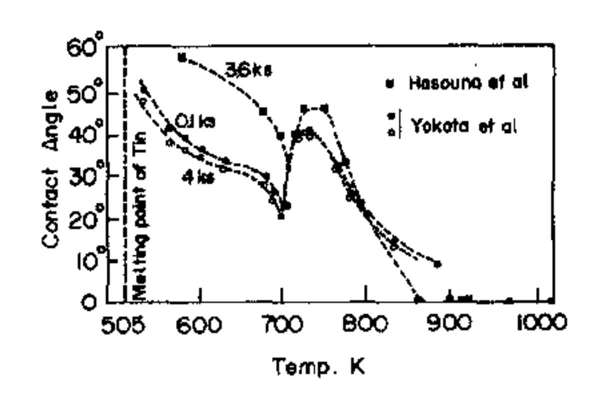


图 1-13　熔化的锡与固态铜之间的接触角的温度依存关系(Hasouna 等,1988;Yokota 等,1980)

在润湿过程中气氛起了重要作用。这已被事实所证明,将氧的偏压降至给定温度下 Cu_2O 和 SnO_2 的平衡氧偏压以下,接触角明显减小。

在许多情况下,高温下使用氢气减少氧化层,能够排除妨碍金属镀锡的氧化物阻挡层,但是,为了这个目的"助熔"是广泛使用的一种极方便的方法。钎剂的主要组分是氯化锌,有水时产生游离的盐酸,如反应中所示的

$$ZnCl_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)Cl + HCl \tag{1-4}$$

· p. 46 ·

钎接铜时,氧化层溶解为氯化物,离开基底铜,熔化的锡在铜上逐渐铺开。图 1-14 说明了这个过程。助熔时,释放的盐酸与锡反应,产生的氯化亚锡进入钎剂。稍超前于熔融锡前

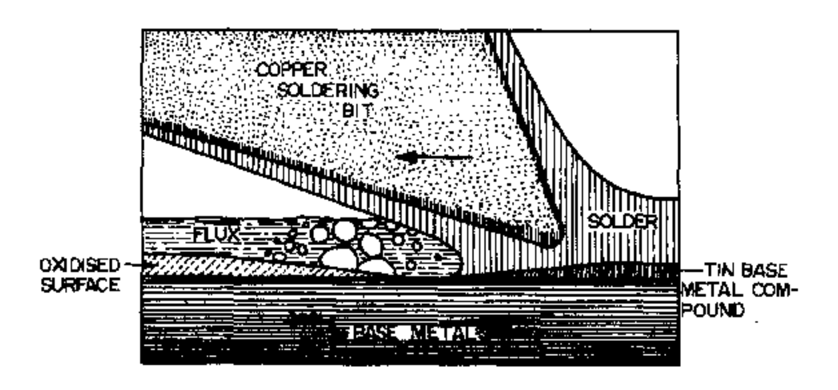


图 1-14　显示靠熔化的钎料移动钎剂的示意图

进的前沿,氯化亚锡与刚露出的铜表面按反应式作用

$$SnCl_2 + Cu \rightarrow Sn + CuCl_2 \tag{1-5}$$

从这个反应中产生的锡沉积到铜表面,与基底金属熔合,并与前进的熔融的锡前沿合并。钎剂在氧化物排除和锡沉积中的双重作用有力地促进了熔融锡润湿金属表面。

1.5.4　合金成分、显微组织和性能

对于电子工业中的大部分软焊施工都选用二元的铅-锡合金。共晶温度是 183℃,这

些合金提供了低的钎接温度，避免了温度敏感元件的破坏。通常称为“浆糊间隙”的液相线与共晶温度之间的温度差，能通过偏离准确共晶（61.9%Sn）成分的距离选择合金成分来控制。

对于印刷电路板的成批钎焊，通常选用60%Sn—40%Pb合金。在不精确的手焊操作中广泛地应用50%Sn合金。成分在Pb-Sn共晶富铅边的钎料，铸态的一般显微组织由分布在共晶基体中的初生铅枝晶组成[图1-15(a)]。随着温度从183℃降至室温锡在铅中的固溶度明显下降，在初生铅树枝晶内出现了富锡相沉淀。这一沉淀过程引起了二元Pb-Sn钎料的软化，在Pb-Sn-Sb钎料中由于出现了SbSn金属间化合物，这种影响是明显的。

主要组元是锡和铅的钎料合金的显微组织基本上由二元铅-锡平衡图[图1-2(a)]调整。然而，当钎接施工进行非平衡冷却时，会导入相对于相图预示的明显偏差。

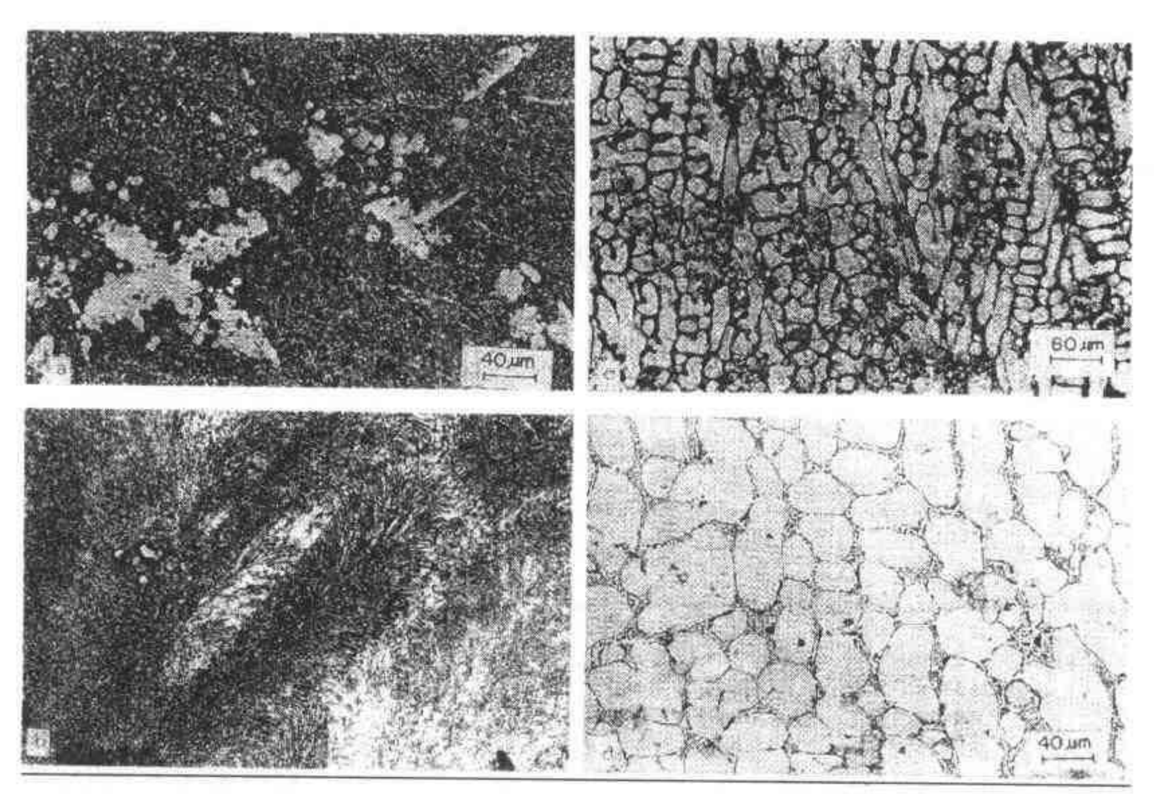


图1-15 (a)50%—50%Pb合金中在Pb-Sn共晶基体中的初生铅树枝晶，(b)靠近共晶的Pb-Sn合金的共晶组织，(c,d)69.2%Sn—30.8%Pb合金中Pb-Sn共晶基体中的初生锡树枝晶

· p.47 ·

由浆糊间隙给出的凝固范围基本上由合金成分相对于共晶（61.9%Sn，38.1%Pb）的偏离控制。铸造合金的显微组织由片层状或球状共晶（图1-15a-d）中的富锡或富铅固溶体的初生树枝晶组成。扩展的凝固范围使初生树枝晶得以生长并减少了共晶的凝固量。在凝固范围内正在凝固的钎料的塑性，不仅受已有的液相的影响，还受初生树枝晶的尺寸及形状的影响。狭窄的凝固范围一般都伴随着较细小的初生树枝晶和共晶液体的较大体积分数，这样就提供了塑性较好的正在凝固的钎料。

因为钎料的抗拉强度随温度升高明显地下降（图1-16），因此，普通的铅-锡钎料有一个工作温度上限。为高温工作设计的钎料合金含有很高的锡（95%或以上）和锑或银。表

1-4 列出了各种普通钎料的成分、强度和一般的用途。像 95%Sn-5%Ag 和 95%Sn-5%Sb 合金不仅能保持其强度到 200℃，而且它们还具有与近共晶合金相似的润湿性。

表 1-4　一些锡钎料合金的标定化学成分和性能

钎料	钎料成分	熔点(℃)		抗拉强度	剪切强度	硬度	比电阻	比重	应用领域
		固相线	液相线	(MPa)	(MPa)	(kg/mm²)	(μΩ/cm)		
1	63Sn-37Pb	—	183	54.1	38.0	17.0	14.99	8.46	电子学和仪器
2	50Sn-50Pb	183	214	43.6	36.6	14.0	15.82	8.90	薄板-金属制品
3	40Sn-60Pb	183	238	38.0	33.7	12.0	17.07	9.28	一般的工程
4	12.5Sn-25Pb-50Bi-12.5Cd	70	74	32.0	—	25.0	55.61	9.50	
5	50Sn-47Pb-3Sb	185	204	59.1	48.2	15.6	17.96	8.75	
6	95Sn-5Sb	233	240	41.5	42.2	13.3	—	7.20	抗蠕变
7	95Sn-5Ag	221	245	56.2	—	13.7	13.7	—	抗蠕变
8	10Sn-90Pb	267	301	37.0	—	—	—	—	低温学
9	5Sn-1.5Ag-93.5Pb	296	301	39.0	—	—	—	—	低温学

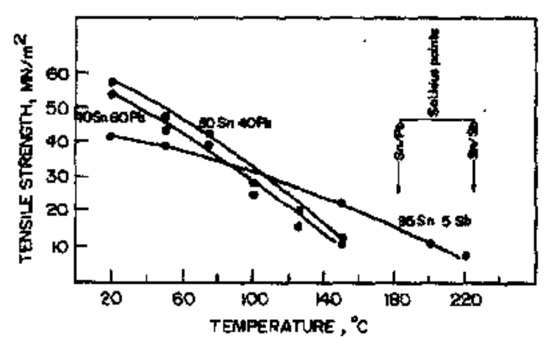


图 1-16　锡-铅合金的抗拉强度作为温度的函数(Mackay,1977)

• p. 48 •

对于低温强度和延展性是重要因素的致冷应用，选择高铅低锡合金，如 90%Pb-10%Sn 或 93.5%Pb-5%Sn-1.5%Ag。虽然它们显示了不良的润湿性和低劣的强度，但它们不经受在 173K 出现体心正方锡和富锡钎料所导致的延展性和冲击强度的严重损失。

各种杂质元素在影响润湿性和其它性能(Mackay,1977)方面所起的作用概括如下：

• 在钎料材料中有 0.001%Al 就引起氧化，氧化铝膜在液态钎料/钎剂界面上能导致反润湿，尤其在焊接钢时如此。

• 在许多工业钎料中都有 0.1%—0.5%Sb，在专用的抗蠕变钎料中达到 5%。加少量的锑(0.1%—0.5%)到富铅的铅-锡钎料中能产生一种润湿铜和黄铜的倾向，而在钢表面则没有。有意加入达到约 5%Sb 使得形成了 SbSn 金属间化合物，它赋予了钎料材料的蠕

变抗力。

·若有0.005%As,能引起反润湿性,在黄铜表面尤其如此,认为这是由于形成了As-Zn金属间化合物。

·添加0.1%—0.25%Bi能提高共晶锡-铅钎料的铺展速度。当含量超过0.5%时钎料表面变色。

·p.49·

·通常随镀镉元件的出现钎料池污染了镉,由于存在氧化膜能导致钎料表面明显地变阴暗。镉降低了润湿力并十分明显地增加了润湿时间。由于镉增加了表面氧化的顽强性,能引起钎接缺陷。

·在钎料合金中添加约达到0.5%Cu对润湿性的影响不大,但含铜量大于0.25%的钎料在铜试验片上显示了砂粒质的外观,这是由于存在分散的铜-锡金属间化合物粒子。

·磷的含量超过0.01%,在铜和低碳钢上产生了反润湿性,而加入同量的硫不引起任何反润湿性。但存在SnS和PbS粒子使钎料表面出现砂粒质外观,因此,钎料中硫的极小值确定为0.0015%。

·锌能强烈地构成氧化物,当其含量大于0.003%时使钎料表面质量变坏。

各种杂质的联合作用使得必须对这些元素作更严格的限制。例如在印刷电路板的成批钎接中,对于无锑的钎料,铝、镉和锌的总量的最高限定为0.002%。

1.6 轴承合金

锡基轴承合金能粗略地分为两类——已作为强壳体上的衬套使用的白合金和作为无背底整体轴承使用的合金。前一类是众知的巴比特,它是在Isaac Babbitt于1839年获得专利以后命名的,包括富锡(高于80%Sn)的和含有70%或更多的铅及少于12%Sn的高铅合金。在整体轴承合金中,包括铅青铜和铝-锡(~6%Sn)合金的青铜使用最广泛。Babbitt在描述他的发明的同时,还陈述了当今世界上称之为"壳体或背底"的"盒子",它能用任何种类的具有足够强度和能镀锡的金属制作。专利中指定的白合金的成分也与当今广泛使用的一种巴比特合金的成分接近。

1.6.1 任一轴承合金的性能必要条件

在润滑的轴颈轴承中,在轴承的运动表面和轴颈之间的润滑膜中建立的流体动力学压力能使轴颈离开轴承"浮动"。在理想条件下,连续的润滑膜能完全隔离开轴承表面并防止金属接触。由不同心和轴承表面的不规则性引起的相对于理想条件的偏离,以及润滑剂中的悬浮粒子引起润滑膜局部或全面破坏。即使轴承保持完好的同心度并用清洁的油润滑,在启动或停车时也出现油膜的破坏,也就是为了保持足够的流体动力学压力这时速度太低。对于在这种条件下运转的轴承合金必须有适应性和压入能力。适应性指的是材料适应来至弹性和塑性变形的应力而不影响滑动行为,而压入能力指的是材料嵌入硬质点的能力。轴颈和轴承材料之间的宏观硬度差别大,必须防止在工作面上已有的凸起部分在对立面上造成切口和划痕。对于硬度值相差很大的表面,破坏在很大程度上局限在软表面上,塑性流变不断地将其弄平滑。硬表面上的凸起部分虽然不受软相细质点的影响,但也

逐渐地被嵌入软相的硬质点磨光。

• p. 50 •

在没有润滑油膜时，锡基轴承金属并不具备低的摩擦系数。事实上是油膜的化学粘附性使得锡合金在轴承中得到好的应用。富锡合金一般不具备好的强度，并因此必需提供一种强背底材料，如青铜、钢或铸铁。背底材料提供的支承减少了白合金表皮的挠曲并因而减少了疲劳破坏的可能性。

轴承能承受的载荷由下列要求限制：

i)正常运转条件下轴承必须在稳定润滑的范围内工作。

ii)轴承保持的平衡温度必须不超过一个特定值。

iii)轴承合金一定不能由于一般的变形或疲劳而造成破坏。

当参数(粘度×速度/载荷)保持在一确定的限制以下时，能获得稳定的润滑条件。容许的轴承运转温度基本上由强烈取决于温度的润滑剂的粘度所控制，而温度本身又是运转速度的函数。

除了有足够的强度能承受由稳态和波动的载荷引起的变形、足够的硬度能抵抗磨损和好的适应性及压入能力外，还要求轴承合金对润滑剂有适当的抗腐蚀性和在工作温度下保持其强度和硬度。主要以铸态使用的白合金轴承必须和钢或其它背底材料结合，还要在冷却时没有大的收缩。

某些性能的要求本质上是矛盾的。承受载荷的高强度和耐磨损的高硬度一定不能与好的适应性同时出现。轴承合金的两相显微组织能满足这些矛盾的要求，这些合金中硬质点分布在软基体相中。遍及材料分布的硬粒子承受载荷，软基体被磨损到稍低于硬粒子的高度，并由此提供了输送润滑剂的通道。

1.6.2 白合金轴承

• p. 51 •

白合金再分为三种，即高锡合金、高铅合金和中等合金；这些合金中的主要合金化添加剂是锑和铜。富锡的白合金中的显微组成相能在锡-锑-铜伪三元相图(图 1-17)(Barry 和 Thwaites，1983)的富锡角找到。基体指的是锑在锡中的固溶体，Cu_6Sn_5 化合物弥散在此基体中，基体形成了相图的 I 区。基体的显微组织称为伪共晶。在标记 Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ 和 Ⅴ 的区域内分布了金属间化合物 SbSn 和 Cu_6Sn_5 的粗大粒子。金属间化合物沉淀的本性及体积分数的变化取决于成分。例如，区域 Ⅴ 中的合金其基体中仅含有 Cu_6Sn_5 粒子(图 1-18)，而区域 Ⅳ(图 1-19)内的合金中存在 SbSn 和 Cu_6Sn_5 两种粒子。由于与 SbSn 相伴随了强烈的各向异性表面能，根据其几何形状很容易辨别它。这些硬粒子突出在软基体中，使得这些材料适用于轴承。工业的高锡白合金轴承合金位于 Ⅳ 和 Ⅴ 相区内。根据锡-锑-铜合金的硬度、抗拉和抗压强度、延展性和疲劳抗力与铜和锑含量的函数关系选择成分。图 1-20 概括了这些合金的力学性能(Hedges 等，1960)，图中指出当在纯锡中加入 1%Cu、锑的量提高到 6%—8%时，强度和硬度急剧变化。前者的影响是由于在显微组织中导入了初生的 Cu_6Sn_5 金属间化合物，后者的作用则是使初生的 Cu_6Sn_5 和二次的 SbSn 金属间化合物都出现在显微组织中。初生的 Cu_6Sn_5 针状物提供了一种网络，SbSn 的块体卷入其中，两种金属化合物相以此形式联合，使得这些合金具有所希望的性能。

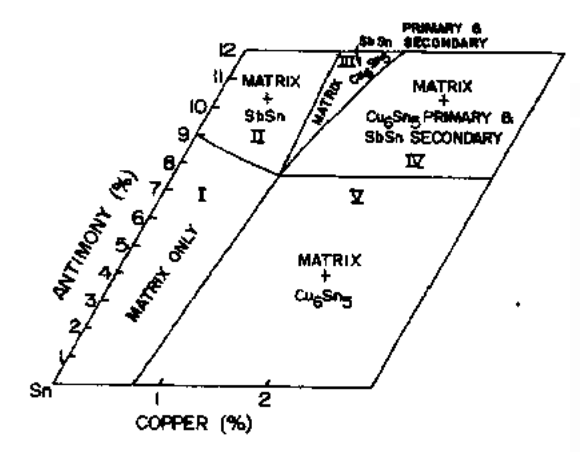


图 1-17　与白合金轴承合金相关的伪三元 Sn-Sb-Cu 相图的富 Sn 角(Barry 和 Thwaites,1983)

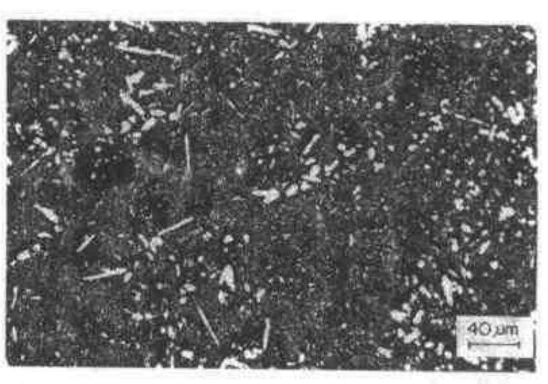
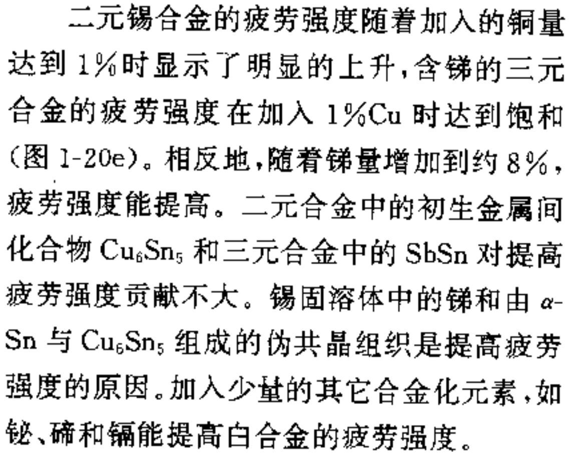


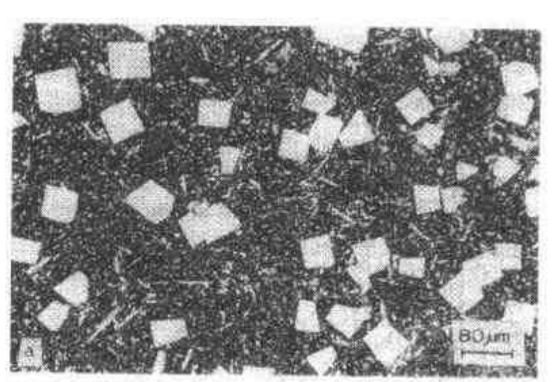
图 1-18　92%Sn-5%Sb-3%Cu 合金中分布在伪共晶基体中的 Cu_6Sn_5 树枝晶

• p. 53 •



二元锡合金的疲劳强度随着加入的铜量达到 1%时显示了明显的上升,含锑的三元合金的疲劳强度在加入 1%Cu 时达到饱和(图 1-20e)。相反地,随着锑量增加到约 8%,疲劳强度能提高。二元合金中的初生金属间化合物 Cu_6Sn_5 和三元合金中的 SbSn 对提高疲劳强度贡献不大。锡固溶体中的锑和由 α-Sn 与 Cu_6Sn_5 组成的伪共晶组织是提高疲劳强度的原因。加入少量的其它合金化元素,如铋、碲和镉能提高白合金的疲劳强度。

铅基轴承合金是建立在铅-锑-锡系基础上的,该系的显微组织含有分布在软基体上的硬粒子。在含有 12%—18%Sb 和 5%Sn 的这类合金中,富锑的固溶体是分布在三元共晶的软基体上的硬相(图 1-21)。含有 10%—12%Sn 和相同水平锑的另一类合金,由分布在 Pb 和 SbSn 的伪二元共晶中的立方形 SbSn硬粒子组成。锡含量较高的后一类合金具有较好的抗压强度、疲劳强度和延展性。这符合以廉价的铅基合金代替锡基合金的现实,并且,一般对铅基合金力学性能的要求是低于锡基合金的。铅基合金的其它一些重要的不足之处,包括了偏析倾向,其中低密度的初生相粒子离开较重的高铅基体上浮,低劣的热导率和高温下的软化倾向。



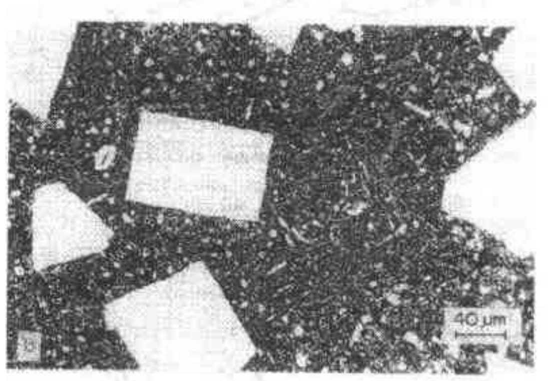


图 1-19　(a)85%Sn-12%Sb-3%Cu 合金中 SbSn 相的粗大立方颗粒和分布在伪共晶基体中的 Cu_6Sn_5 粒子。(b)基体中的阴暗区代表 Sb 在 Sn 中的晶内偏析固溶体

就高温强度而论,含 20%—50%Sn 的中等合金比高锡和高铅合金都差。然而,这些

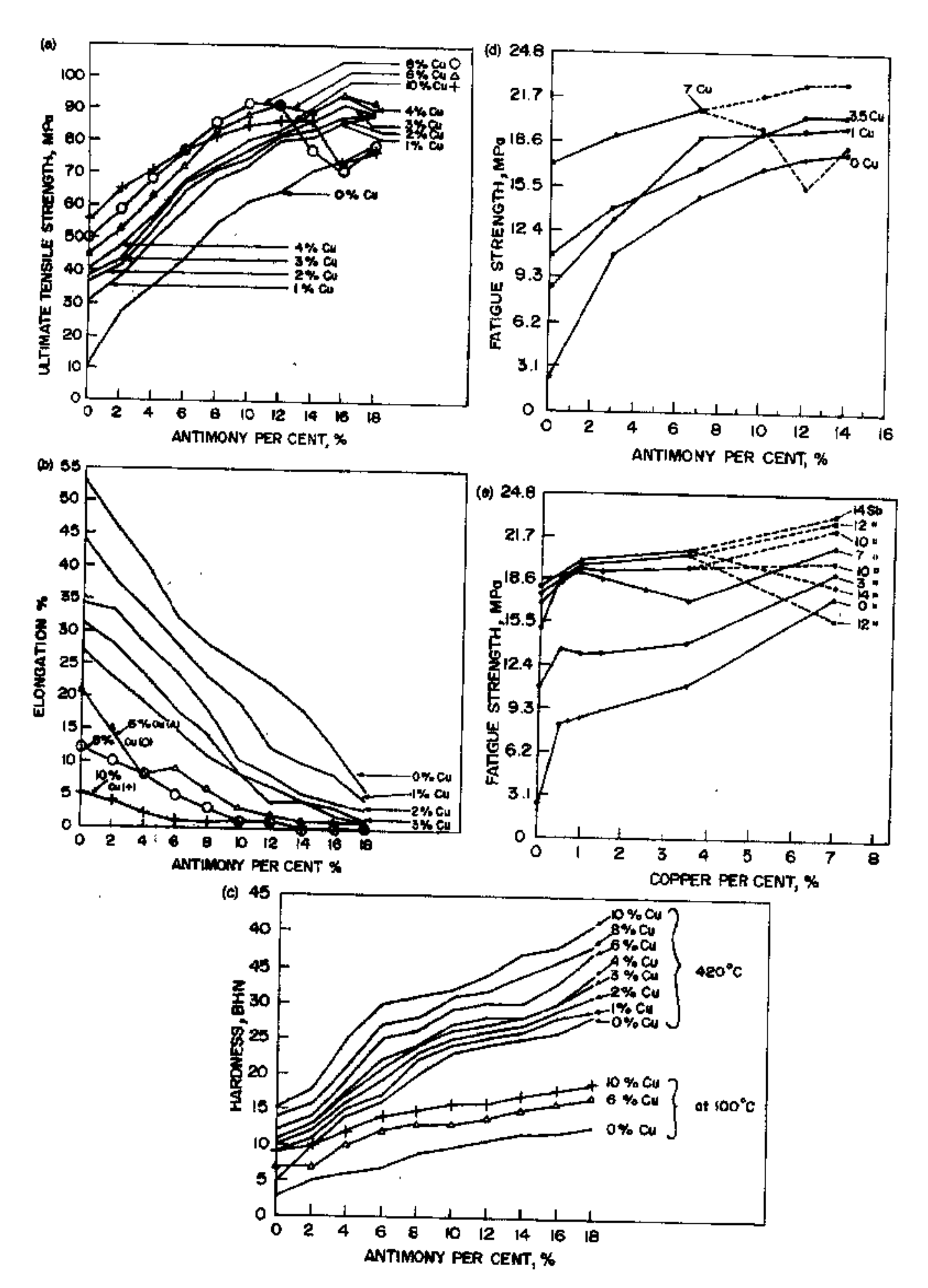


图 1-20 Pb-Sb-Cu 合金的(a)极限抗拉强度,(b)延长率,(c)硬度,(d,e)疲劳强度

合金的耐磨损性要比富铅的相应合金好。对于各种不同的应用，如轧机、电动机和曲轴的轴承，选用中等合金的主要原因是它们的低廉价格和满意的室温强度。由于这些合金中的基体是在大约180℃熔融的包晶复合物，因此它们的使用在高温下受到严格限制。

· p. 54 ·

作轴承使用的白合金几乎总是与强轴瓦结合的。为了建立轴瓦壳与轴承衬里之间的冶金结合，用青铜、炮用金属、钢或铸铁制的壳体必须在熔融锡中采用热浸镀法预镀锡。在锡与基底金属之间的界面上形成金属间化合物。靠限制镀锡操作中的作用时间和温度，使脆性的金属间化合物层的厚度保持到一个极小值。

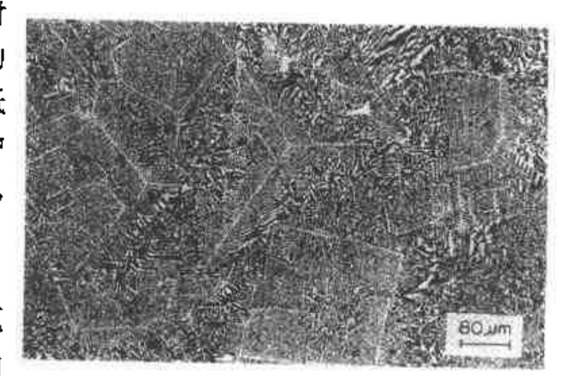


图 1-21　79%Pb-15.5%Sb-5.5%Sn 合金中分布在 Sn-Sb-Pb 共晶中的富 Sb 粒子

白合金浇铸到预镀锡的壳体中，要保证达到下述条件：

i）浇注白合金时预镀锡轴瓦上的锡必须保持完全熔化。

ii）白合金由轴瓦界面凝固，在界面上不形成收缩空腔。

iii）根据壳体的大小及白合金的成分控制冷却速度。

通过结合界面处形成 Cu_6Sn_5 建立预镀锡轴瓦与白合金轴承衬里之间的冶金结合。钢背上的 $FeSn_2$ 层和青铜背上的 Cu_6Sn_5 层使得 Cu_6Sn_5 从熔化的白合金中形核。然而，快冷时必需防止界面上形成连续的脆性 Cu_6Sn_5 层。凝固完成以后，为了能消除白合金中的热应力，实践中都将壳体慢冷到室温。

1.6.3　铝-锡轴承合金

作轴承应用的铝-锡合金能粗略地分为两类，即含有6%—7%Sn 和少量铜、镍、硅或镁的低锡合金及含有20%—40%Sn 和大约1%Cu 的高锡合金。

低锡的铝轴承合金具有高疲劳强度和粘咬抗力，但其嵌入能力不尽满意。相对于软传动轴使用时将出现高度磨损，除非使用非常清洁的润滑油。由于富铝合金的热膨胀系数约为钢的两倍，特定的设计必须包括防止高铝轴承在其钢壳体中松动。

含20%—40%Sn 的轴承合金，铸态显微组织中锡以连续的晶间网络形态分布。这些合金一般以冷轧和退火态使用。冷轧时破坏了晶间的锡层，随后退火时铝基体再结晶。这些轴承合金通常将其轧到镀铝的钢上与钢轴瓦结合。

1.6.4　青铜轴承

典型成分大约是10%Sn 和0.5%P 的磷青铜具有高强度，使其适合于重载荷和高温下使用。这些合金中加入铅（铅青铜）提高了适应性，但降低了强度和磨损抗力。

· p. 55 ·

采用适当的粉末冶金流程制备的烧结青铜轴承，能保存一定程度的连通孔隙，以满足在孔隙中保存润滑剂。这些合金广泛地使用于小型机器和不需有规律地加润滑油的情况。为了制造免除加油的轴承，烧结的青铜轴承用聚四氟乙烯或其它塑料填充。

1.6.5 防水轴承

遇到蒸汽或透海水的工作环境并与大块钢电耦合的轴承，一般用海军防水轴承合金制造，这种合金的标准成分是 68.5%Sn，30%Zn 和 1.5%Cu。合金的显微组织由分布在锡-锌共晶基体中的 $CuZn_3$ 和富锌的端际固溶体组成。该合金相对于低碳钢保持为负极，它比传动轴优先腐蚀。

1.7 其它合金

1.7.1 富锡合金

1.7.1.1 压铸合金

锡合金的低熔化温度和非常高的流动性，使其适合于用压铸法生产复杂结构的完好铸件。由于加工温度和收缩性都低，尺寸的精确度能达到±0.02%。除了能制造薄截面和复杂形状外，这些合金有优良的支承性能和无润滑情况下的磨损抗力。用于压铸的锡合金含有合金化元素锑、铜和铅，其成分范围宽，选择合金主要由性能的要求判定。

1.7.1.2 白镴

白镴是一组含有约 90%Sn 和合金化添加剂锑、铜和铅的合金，自罗马时期以来就用在器具、装饰物品和装束珠宝中。无铅的现代白镴不随年代变化而损失其灿烂的光泽。传统上，白镴制品是铸造的，并且昂贵的大型物品也是用铸造方法生产的。对于从轧制的薄板生产白镴制品，越来越多地使用探拉和旋压技术。白镴的旋压是有吸引力的，因为这些合金不显示加工硬化。

1.7.1.3 易熔合金

建立在低熔融金属的共晶体基础上的合金系列统称为易熔合金，与这些合金相应的熔化温度从 20℃至 227℃很有规律地每隔一段间距分开。根据应用的特点，即火灾警报器和保险丝、密封装置、工件或机械加工器械的固定、温度指示器、塑料制造和镀覆模具，选择适合在特定的温度水平熔化或凝固的合金。除了基于锡、铋、铅、镉、铟和镓的二元的和多组分的共晶体以外，某些共晶合金也包括在易熔合金的系列中。铋含量高的合金是特殊的，它们在凝固时膨胀。靠调整铋的加入量能控制凝固时体积的变化。

1.7.2 锡作为微量添加剂

• p.56 •

锡作为微量的、但是不可缺少的组元加入到一些重要合金中。在这一节中将强调锡在某些合金中的重要性。

1.7.2.1 锡青铜

铜和锡组成的原始合金可能是人们知道的最古老的合金。有人认为第一次生产锡青

铜已经包括了含有天然锡石的铜矿的直接冶炼。青铜除了做工具、武器和其它功利目的使用外，还保留了一种为雕刻家使用的合金经历了许多世纪。

锡青铜的物理冶金能用二元铜-锡相图(图1-22)作简短地讨论。富铜的端际固溶体(f.c.c.结构)在520℃时有16.2%Sn的最大固溶度，随温度降低固溶度明显减小。然而，因为金属间化合物相从α中沉淀的缓慢动力学，在过饱和的α固溶体中保留约13%Sn并不困难。

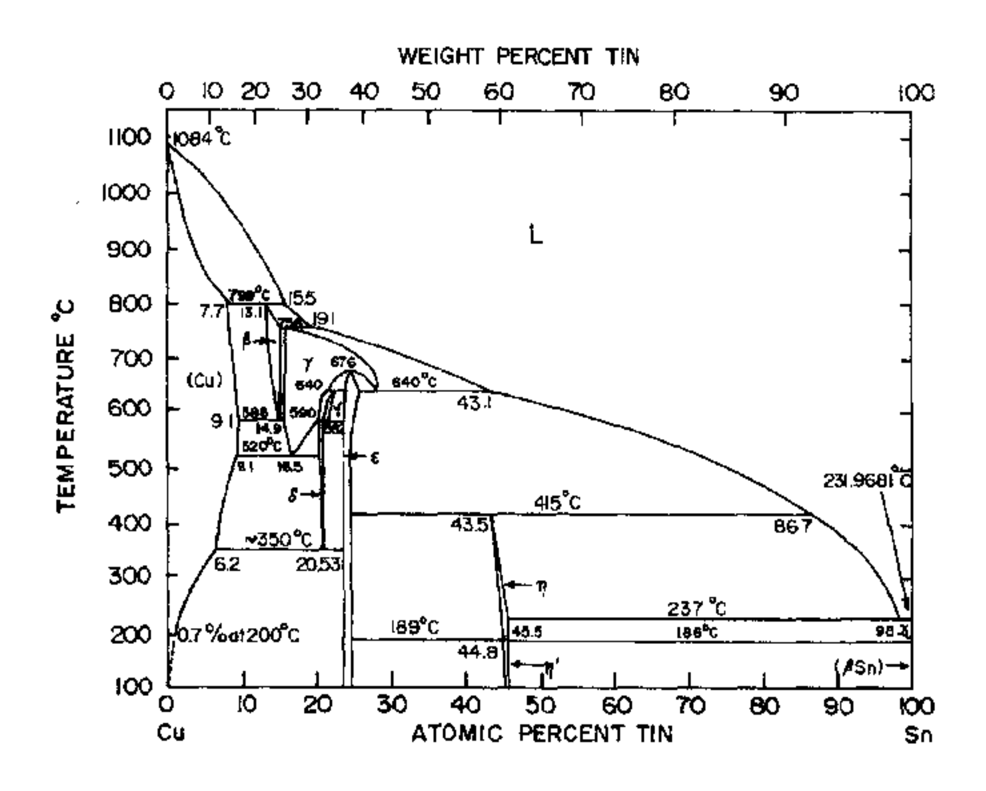


图1-22 平衡的铜-锡相图(Massalski，1986)

• p. 57 •

β相(b.c.c.结构)是在798℃以包晶反应形成的，并于586℃在共析反应中分解为(α+γ)。γ相又共析分解为(α+δ)，δ相是典型的电子化合物，具有化学计量$Cu_{31}Sn_8$和γ黄铜结构。δ相不是一次凝固产物，往往以共析分解产物的组分存在于青铜中。相图也指出了δ相分解为α+ε(h.c.p.结构)混合物的共析分解反应。然而，这个反应是十分缓慢的，以至于在工业锡青铜中ε相是不存在的。共析温度350℃以下的固溶度线表明，锡在铜中的固溶度随温度降低明显地下降。ε相缓慢地从α中分离是造成工业合金中、固溶体内锡保持了足够高的含量的原因。慢冷时，含锡量低于7%的铸造锡青铜仅显示了单相α结构，而含锡量高于7%的大多数铸锭，含有分布在α树枝晶间隙内的δ相。

三元和四元合金是含有磷、锌或铅的青铜。磷青铜的特点是高强度、韧性、高腐蚀抗力、低收缩系数和抗季裂性。磷青铜广泛地用做隔膜、波纹管、闭锁垫片、扁销、弹簧等。有时用锌代替部分锡。结果提高了铸造性能和韧性。铅加到锡青铜中能提高机械加工性和磨损抗力。高铅锡青铜铅量的最大值能达到25%。铅青铜合金作为衬瓦和轴承在中等或高载荷下使用。

1.7.2.2 补齿汞齐中的锡

由银-锡合金配制汞齐用来修复破损的牙齿已超过百年。尽管有潜在汞毒的利害关系和复合树脂补齿填充材料的可用性，但当今的牙科医生已认识到没有补齿汞齐的代用品，因为证明了补齿汞齐能以合理的价格给于耐久的修复。

填充一个牙齿洞穴的过程，包括取一种合金（银-锡或银-铜）和等量的汞用研钵和捣锤制备补齿汞齐，并在足够的压力下填充牙齿洞穴直至挤出一些过量的汞。能达到一种持久耐磨、坚固的修复就要求尺寸稳定性和力学及腐蚀性能。

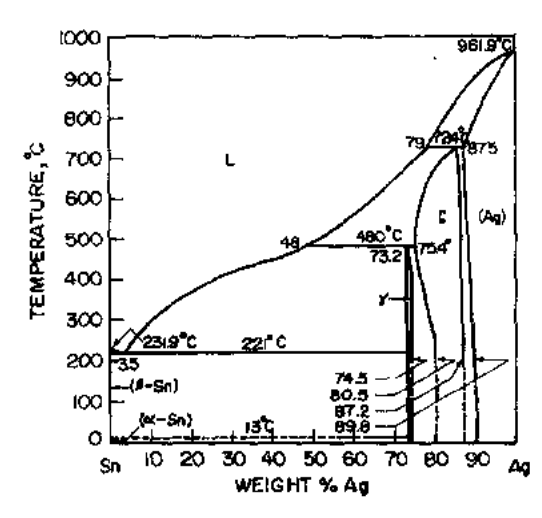


图 1-23 平衡的锡 银相图
(Hansen 和 Anderko，1958)

补齿填充程序主要是通过一段时间内细心的实验工作开发的，那时既无银-锡相图可利用，也不会通过显微镜和衍射技术进行相分析。仅在利用了现代描述特征的工具以后才研究了过程的冶金学，现简短地描述如下：如图 1-23 中所示，70-30 银-锡合金对应于 γ 相（有序的正交晶系的）。γ 与汞反应产生一种银化合物（γ_1）和锡汞化合物（γ_2）。这两个反应的产物粘结了部分反应了的 γ 相粒子。这个过程引起了汞齐硬化。

• p.58 •

具有等量汞的 γ 相银-锡合金的退火锉磨反应继续到超过 5 或 6 小时的周期并伴随着轻微的体积收缩。另一方面，富银的 ζ 相（无序的密排六方结构）快速地与汞反应并伴随着它的硬化经受 0.5%—1.0%的膨胀。由于这个原因，要选择适合的合金成分，因而，当银-锡合金的 γ 和 ζ 相的混合物硬化时，就可能严密地控制尺寸变化。

修复的耐久性强烈地依赖于硬化汞齐的力学和电化学性能。γ_2 相（Sn_7Hg）对汞齐修复的耐久性（特别是腐蚀抗力）有不利的影响。在汞齐合金中加少量的铜由于生成了 Cu_3Sn（铜-锡系的 γ 相）抑制了 γ_2 相生成，当 Cu_3Sn 以细小弥散沉淀物存在时，明显地强化了汞齐。

典型成分为 60%Ag-27%Sn-13%Cu 的三元 Ag-Sn-Cu 汞齐合金的开发显示了汞齐修复耐久性的巨大进展。现今的另一个进展是使用了汞齐合金快速凝固的喷雾粒子。有关 ζ 相和 γ 相与汞齐反应机制的研究揭示，汞的腐蚀一般在 ζ 相合金中是均匀的，而在 γ 相上是优先在晶界、滑移带和变形孪晶区域中出现，即在高位错密度和一种别的有序结构中的低有序度区域发生。与汞反应以前的汞齐合金的锉磨退火基本上是为了减少这些位置，以延迟择优腐蚀，这就使得牙科医生有充分的时间压紧浆糊状的汞齐到牙齿洞穴中。

1.7.2.3 超导体 Nb_3Sn

金属间化合物 Nb_3Sn 显示了 A15 结构（Cr_3Si 型），它是立方晶系的，空间群为 $Pm3n$。A15 化合物是与 A_3B 化学计量相关的，其中 A 是钛、钒和铬行列中的一个过渡元素，B 是

属于后面行列的或是非过渡元素。在单位晶胞中，6A 原子位于具有 42*m* 点对称的位置，面 2B 原子位于晶胞角和体心的位置。短的 A-A 距离在单位晶胞面上沿着三个互相垂直的链是这种结构的特点。

许多 A15 化合物显示了有吸引力的超导电性能（见本丛书的 3A 卷，4.4.6 节）。根据超导电性能，即临界温度，T_c 和上临界场 H_{c2} 的比较（表 1-5），这些化合物中 Nb_3Sn 占有重要的位置。

• p.59 •

作为其它Ⅱ型超导体，要达到高的临界电流密度 J_c，关键取决于 A15 相的结构。促进 J_c 增加的有效的磁通钉扎，要求一种非均匀性的分布，尺寸上是可与磁通线格子的周期性能相比拟的。已确认 Nb_3Sn 在强磁场中的 J_c 反比于它的平均晶粒尺寸，直到晶粒尺寸小于 30—50nm。为了达到最大值，对于更有效的磁通钉扎的晶界面积，采用了如像用 ZrO_2 掺杂和在低的固态反应温度（550—750℃）合成化合物的方法，制备出了细晶粒（<100 nm）的在 5T 具有 $J_c \sim 16^6 A/cm^2$ 的 Nb_3Sn。

表 1-5 重要的 A15 化合物超导电性能的比较

化合物	T_c (K)	0 K 的 $H_{c2}(T)$
V_3Ga	14.8	34.9
V_3Si	16.9	34.0
Nb_3Sn	18.0	29.6
Nb_3Al	18.7	32.7
Nb_3Ga	20.2	34.1
Nb_3Ge	22.5	37.1

许多熟知的超导电的 A15 化合物，Nb_3Sn 和 V_3Ga 有工业规模生产的优越性。这是因为用新型的技术制备这些化合物是可行的，即液态溶质扩散、化学气相沉积、物理气相沉积和溅射沉积、以及固态扩散。

液态溶质扩散是工业生产强场磁体所需的 Nb_3Sn 带采用的最初的方法之一。这个方法是将薄铌带（~25μm 厚）输入熔化的锡池。镀了锡的带而后在真空或惰性气体中于 930—1100℃加热，在带的两边形成 Nb_3Sn 层。这个方法中最重要的参数是铌带通过了锡池以后在铌上留下的锡的量。这类方法中，有一种方法是这样控制锡层厚度的，反应处理以后全部锡层都消耗于形成致密的 Nb_3Sn 相。另一种方法包括过量的锡沉积在带上，使得生长出较厚的 Nb_3Sn 层和过量的液态锡渗透到 Nb_3Sn 的晶界处。在后一种方法中，为了降低交流损耗必须作进一步的表面处理。为了电学的稳定性，铜能直接焊在经过反应的基带上，为了防护和机械强度，整个带用不锈钢包装。

化学气相沉积技术由下列步骤构成，先于 800—900℃在金属元素上通过氯气产生气态的氯化物，再用氢气将组成元素氯化物的混合物还原到加热的铌、不锈钢、或耐盐酸的镍基合金（Hastelloy）基带上。这些化合物的超导电性能对于像沉积温度和流动速度这种因素是十分敏感的。一般，加入像 O_2，CO 和 CH_4 各种杂质气体以提高临界电流密度。

借助于电子束和溅射技术进行组成元素的共沉积提供了生产 Nb_3Sn 沉积物的方法。控制衬底温度对于控制沉积物的晶粒尺寸是极重要的。通过这种技术可能制备出关于非超导电材料的致密 Nb_3Sn 薄层，并因此提高 J_c。

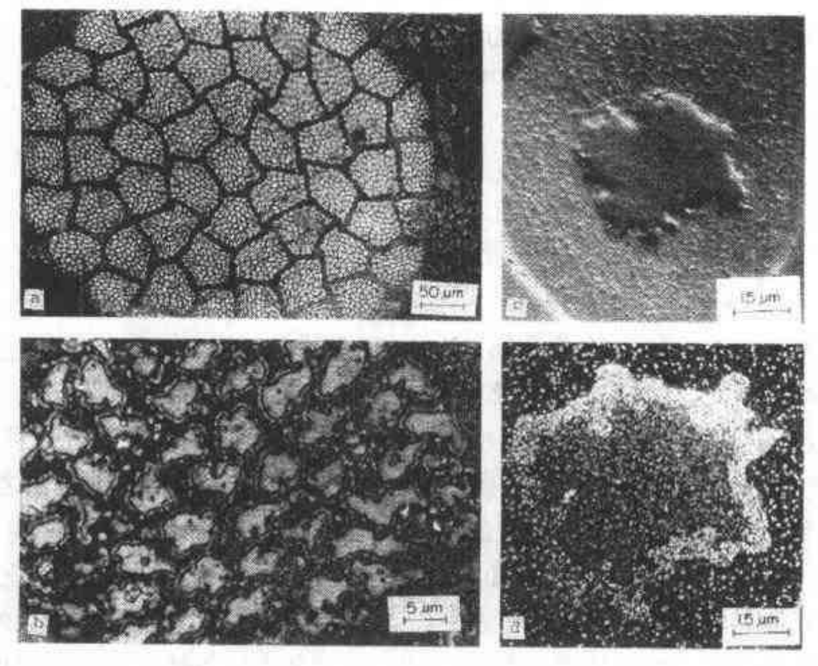
• p.60 •

固态扩散，众所周知的青铜法，是为了生产多纤维 Nb_3Sn 导体而开发的。这种方法包含了铌棒塞进锡青铜锭坯中。用挤压和拉丝的办法将这种复合锭坯缩减为小直径的丝。为了进一步拉制成多纤维复合物，这些丝被扎捆成组再装入铜或青铜管中。根据使用的情况，对复合丝作机械绞合，因而多纤维取得了一种螺旋状的通道，这就有助于在变化的磁

场中达到电学的稳定性。在700℃热处理数小时诱发形成超导Nb_3Sn相。全部的固态方法包含了锡从青铜基体向铌纤维表面的选择性扩散并形成A15化合物。热处理操作能预先进行或者将导体绕成螺旋状后再进行。

锡青铜和铌之间的固态反应形成Nb_3Sn(图1-24a—d)可能是由于这样一个事实，靠近700℃的温度在Nb_3Sn、铌固溶体和铜固溶体之间建立了三元平衡。Nb-Sn-Cu相图在700℃的等温截面(图1-24e)显示了Nb-Sn固溶体和Cu-Sn固溶体(ss)之间的扩散通道(阴影线)，这条路径通过Nb_3Sn相区。

• p. 61 •



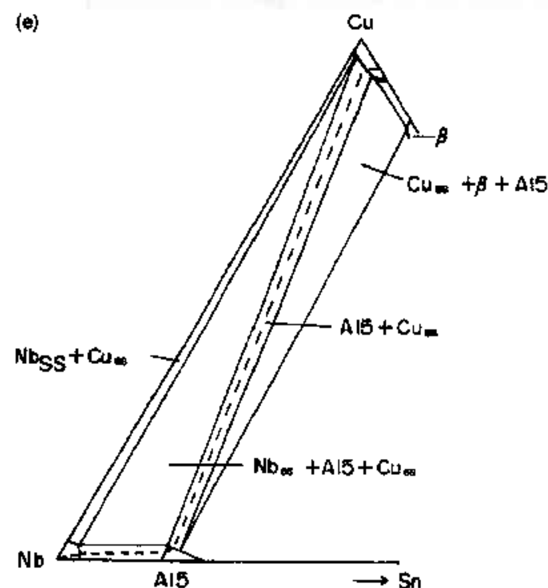


图1-24 (a)多纤维Nb_3Sn复合超导丝的横截面。(b)由于固态扩散在Nb纤维和青铜基体之间的界面上生成Nb_3Sn。(c)显示青铜纤维和Nb基体之间的界面反应的二次电子像。(d)在(c)中的同一面积上用NbK_α和SnK_α成像叠加形成的X射线图像。较亮的周边表示在界面上形成的Nb_3Sn(经Saxena M.C.许可，未发表的工作)。(e) Nb-Sn-Cu三元相图700℃的等温截面的富铌角(Luhman和Dew Hughes，1979)

1.7.2.4 钛合金中的锡

锡在 β(b.c.c.)和 α(h.c.p.)钛的端际固溶体中都能大量溶解，最大的溶解度大约分别是 36.7%和 27%。添加锡对钛的 β 向 α 转变温度无明显影响。在许多工业 α 和($\alpha+\beta$)钛合金中都应用了以锡固溶强化 α 相。如果锡的含量超过了在 α 相中的溶解度极限，就会生成一种有序的金属间化合物相 Ti_3Sn(DO_{19}结构)。然而，在工业钛合金的实践中并不靠这种金属间化合物相实施硬化。

1.7.2.5 锆合金中的锡

在核反应堆中作为结构材料使用的大多数锆合金中，锡都是很重要的合金化添加剂。这些合金通称为 Zircaloys，利用锡来提高锆合金的力学和腐蚀性能，而不严重影响其低的中子吸收横截面(见本丛书 10B 卷，第 7 章)。加入锡以后 α 锆(h.c.p.结构)的腐蚀抗力明显地提高，认为这是由于它能抵偿氮的有害作用。

新近已经研究了锡在锆基合金中的固溶强化和沉淀硬化作用(Wadekar 等，1991)。含 0.5%—8%Sn 的二元 Zr-Sn 合金在 β 淬火和回火态的力学性能示于图 1-25。固溶处理合金的 0.2%屈服应力显示了与 $C^{2/3}$的线性关系，此处 C 是锡的原子浓度。这就暗示了固溶硬化的 Mott-Nabarro 模式的作用，设想其中含有溶质原子的集团化。对固溶处理的稀释合金($C<0.04$)作透射电镜观察证明了确实存在与溶质集团相伴的应变集中[图 1-26

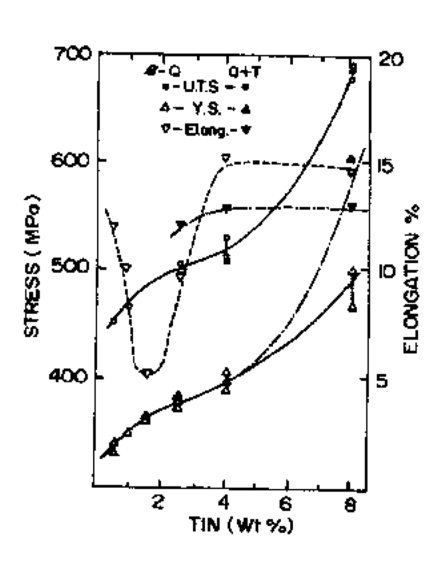


图 1-25 两种类型的显微组织即 β 淬火(β-Q)和 β 淬火加回火(Q+T)的 Zr-Sn 合金的屈服应力(Y.S.)、极限抗拉应力(U.T.S.)和伸长率作为 Sn 含量的函数(Wadekar 等，1991)

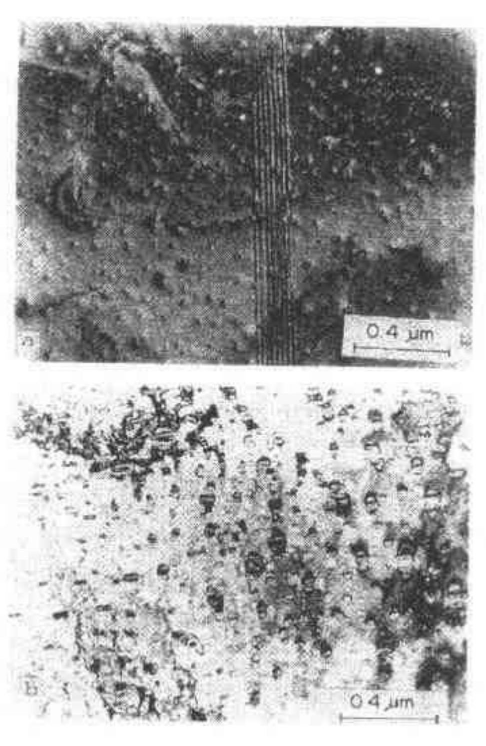


图 1-26 Zr-8%Zn 合金中根据溶质集团和 Zr_3Sn 沉淀在 TEM 显微照片中作对比观察(a)β 淬火，(b)β 淬火加 650℃回火 30min(Wadekar 等，1991)

(a)]。还表明添加锡影响了流变应力的无热的和热的分量。在稀释的合金(C<0.04)时效时和甚至在含锡量较高的固溶处理的合金中出现的 Zr_3Sn 相(A15 结构)沉淀是对硬化起作用的。保持了沉淀相与基体之间的部分共格,h.c.p.的 α 锆的基面与 Zr_3Sn 的(111)面保持平行(图 1-26b)。

1.7.2.6 钢和铸铁中的锡

· p.62 ·

锡是 α(b.c.c.)的稳定剂,在铁-锡相图中给出了一个 γ(f.c.c.)环。在 900℃ α 铁中约能溶解 17.7%Sn,到 500℃就降至约 10%。锡引起了钢的一系列脆性、和冷脆及热脆,并因此作为一种很脆性化的杂质考虑。成品钢中锡的含量规定在 0.05%以下。再生钢的生产过程中有时锡板作为废料供给,锡的控制是特别重要的。限制锡板的量不仅提高了钢的质量,而且锡板废料也用做锡的回收,所剩的残渣作为生产钢的炉料。

周知锡在灰口铁和球墨铸铁中是珠光体的强稳定剂。添加少量锡确保得到全部的珠光体基体提高铸铁的磨损抗力,而不形成引起机械加工困难的粗大渗碳体。添加少量的锡能提高渗碳体分解为石墨和铁素体的稳定性。拟在高温使用的铸铁中应用这种性能。

1.8 锡的化合物

1.8.1 概论

为了各方面的应用,使用了大量锡的无机和有机化合物。累积起来,继锡钎料和锡板之后,这些化合物形成了锡的第三最大的消耗部门。现在无机化合物的使用比有机化合物的多,但有机化合物应用的增长速度是很高的。锡化合物的应用范围包括作为触媒剂、塑料和聚合物的稳定剂、搪瓷和陶瓷釉料中的遮光剂、食物和口腔保健品的添加剂、颜料中的添加剂、杀生物的试剂、木材防腐剂、处理纺织品的某些化学药物中的添加剂,作为导电镀层,作为分析一些气体的敏感剂和作为火焰阻滞剂及烟雾的抑制剂使用。

· p.63 ·

1.8.2 通常使用的无机和有机化合物

通常使用的一些无机化合物是氯化亚锡和氯化锡、氧化亚锡和氧化锡、氟化亚锡、锡酸钠和锡酸钾、氟酸亚锡和硫酸亚锡,但是,锡化合物消耗量的 80%以上是氯化物和氧化物。通常使用的一些无机化合物的物理和热力学性能以及最普通的制备方法列于表 1-6。

有机的锡化合物概括地分为两族,一族包含了具有有机酸的化合物,其中锡与原子团键合并不直接与碳键合,而另一族中周知的有机锡化合物,锡至少形成一个锡-碳键。一些通常使用的有机化合物是醋酸锡 $(CH_3COO)_2Sn$、乙酸亚锡 $Sn(C_8H_{15}O_2)_2$ 称为辛酸盐、甲酸亚锡 $Sn(CHOO)_2$、草酸亚锡 $Sn(C_2O_4)$ 和酒石酸亚锡 $Sn(C_4H_4O_6)$。有机锡化合物是四 (R_4Sn)、三 (R_3SnX)、二 (R_2SnX_2) 和单 $(RSnX_3)$ 型化合物,其中 R 是甲基、丁基、辛基、环己基或苯基,和非碳结合的集团 X 是卤化物、氧化物、氢氧化物、羧化物等。这些有机锡化合物的制备往往包含了,第一步用四氯化锡与有机铝、有机镁,或这类的有机化合物在有钠

表 1-6　一些通常使用的锡的无机化合物的物理和热力学性质及制备方法

化合物	颜色，形态	密度 (g/cm³)	熔点 (℃)	沸点 (℃)	$-\Delta G^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)	制备方法
$SnCl_2$	白色，晶体	3.95	246.7	605	207.16	197.76	在 HCl 气氛中，加热锡或直接氯化
$SnCl_4$	无色，液体	2.23	−30.2	114	431.66	471.09	在 110—115℃直接氯化
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	白色，晶体	2.04	[1]	—	—	—	在热水中溶解 $SnCl_4$ 并通过冷却结晶
SnO	蓝黑，晶体	6.45	[2]	—	256.95	285.70	用碱从 $SnCl_4$ 沉淀
$SnO \cdot H_2O$	白色，晶体	—	—	—	—	—	碱溶液加到一种亚锡(酸)盐溶液中
SnO_2	白色，晶体	6.9	～1600	—	519.54	580.27	用空气氧化金属锡或燃烧细粉末，焙烧含水的氧化物或用蒸汽使 $SnCl_4$ 脱氯，用硝酸处理锡或用碱中和 $SnCl_4$
$SnO_2 \cdot xH_2O$	白色	—	—	—	—	—	水解锡酸盐化合物
SnF_2	不透明，白色	4.9—5.3	219.5	853	491.87	493.49	在 HF 中溶解 SnO 或用 HF 与锡反应
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	无色，晶体	3.03	—	—	—	—	用 NaOH 或 Na_2CO_3 熔融 SnO_2
$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	无色，晶体	3.30	—	—	—	—	用 KOH 或 K_2CO_3 熔融 SnO_2
$SnBF_4$	溶液	—	—	—	—	—	在氟硼酸中溶解 SnO 或在氟硼酸中电解锡
$SnSO_4$	白色，晶体	4.18	[3]	—	—	—	用过量的硫酸与锡反应或用阴离子交换器在交换槽内于硫酸中直接电解锡

1. 在 19—56℃范围内稳定；2. 385℃以上分解；3. 360℃以上分解。

存在的条件下直接反应合成四有机锡化合物。这种四化合物再进一步与四氯化锡反应得到三、二和单有机的氯化物化合物。另外一些化合物由相应的有机锡氯化物合成。这些化合物当中，四和单有机锡化合物在工业上的应用是很有限的。那种三有机锡化合物在杀生物的应用中最普遍，二有机锡应用在其它方面。一些物理性能和普通的制备方法列于

表 1-7。

无机的、有机的和有机锡化合物的应用范围在下一节中作简短描述。

• p. 66 •

表 1-7　锡的一些有机化合物的物理性能和普通的制备方法

化合物	化学式	分子量	物理形态	比重	熔点(℃)	沸点(℃)	应用领域	制备方法
有机化合物								
乙酸亚锡	$Sn(CH_3COO)_2$	236.69	无色，晶体	—	182	—	氢化作用的催化剂	有氧存在时氯化亚锡在冰醋酸中反应
甲酸亚锡	$Sn(CHOO)_2$	208.69	无水的，晶体	—	[1]	—	液体燃料氢化的催化剂	氧化亚锡与甲酸反应
草酸亚锡	$Sn(C_2O_4)$	306.69	白色，晶体	—	[2]	—	酯化反应的催化剂	
酒石酸亚锡	$Sn(C_4H_4O_6)$	266.69	白色，晶体	—	—	—	纺织品的染色和印花	甲酸钾与氯化亚锡反应
2-乙基环己烯亚锡(辛酸亚锡)	$Sn(C_8H_{15}O_2)_2$	404.69	光亮的黄色，粘性液体	—	—	—	聚氨酯泡沫材料生产和硅树脂室温硫化	氧化亚锡和 2-乙基己酸反应
有机锡化合物								
四丁基锡	$Sn(C_4H_9)_4$	347	油质液体	1.05	−97	145	润滑油的防腐添加剂	100℃以上在甲苯中用过量的丁基氯化镁与 $SnCl_4$ 作用，清洗并净化
四苯基锡	$Sn(C_6H_5)_4$	427	白色，晶体	1.48—1.49	224—230	>420	用于非导电流体氯化中净化酸	用 Grignard 反应制备，即在四氢呋喃中用苯基氯化镁与 $SnCl_4$ 反应
双合(三丁基锡)氧化物	$(C_4H_9)_3SnO-Sn(C_4H_9)_3$	596	无色，液体	1.17	< −45	212 (13Pa)	生物杀伤剂，木料防腐剂	三丁基氯化锡和含水的氢氧化钠混合后加热

续表

化合物	化学式	分子量	物理形态	比重	熔点（℃）	沸点（℃）	应用领域	制备方法
三丁基氯化锡	$(C_4H_9)_3SnCl$	325.5	无色，液体	1.2—1.3	30	142 (20Pa)	用于制备其它三丁基锡化合物和在橡胶和塑料中的啮齿动物的驱虫剂	在 210－230℃加热三丁基锡与氯化锡的混合物
三苯基氢氧化锡	$(C_6H_5)_3SnOH$	367	白色，粉末	—	120	—	杀虫剂	从相应的氯化物中用碱水解
三苯基氯化物	$(C_6H_5)_3SnCl$	385.5	白色，晶体	—	105	—	防污涂料的配方，船舶木料防腐	加热四苯基锡和氯化锡
二甲基氯化锡	$(CH_3)_2SnCl_2$	220	无色，晶体	—	106	185—190	镀覆玻璃前打底	甲基氯化锡与锡作用
二丁基二月桂酸锡	3	632	液体	1.05	23	400 (13Pa)	PVC 的稳定剂，聚氨基甲酸乙酯泡沫和硅氧烷弹性体冷硬化的触媒剂	二丁基氧化锡与月桂酸反应
二甲基双合锡（异辛酯巯基乙酸盐）	4	491	液体	1.18	—	—	PVC 的稳定剂	—
二丁基顺丁烯二酸锡	5	322.5	白色，粉末	—	103	—	PVC 的稳定剂，适合食品工业包装	于 60－80℃的甲醇中使二丁基氧化锡和马来酐作用

1. 100℃以上分解；2. 280℃以上分解；

3. $(C_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$；4. $(CH_3)_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17})_2$；

5. $(C_4H_9)_2Sn(C_2H_2O_4)$。

1.8.3 化合物的应用

1.8.3.1 无机化合物

卤化物

氯化锡是以无水的和水合物的形式存在的。虽然要得到无水化合物有些困难，但是，当应用中要求不出现潮气时还是用无水的化合物。通常使用的卤化物是氯化锡、氯化亚锡和氟化亚锡。

无水氯化锡用于大多数有机锡化合物的制备中，催化一些有机的反应，如烷化、环化、酯化、卤化和聚合作用，在肥皂中固定颜色，提高丝绸着色中染料的吸收和作为合成纤维的抗静电剂。用四氯化物于500—600 C在热玻璃上分解镀覆氧化锡时也广泛地应用卤化物。水合氯化锡($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)作为添加剂用在闪光耐久羊毛的配方中。

· p. 65 ·

氯化亚锡广泛用在电镀锡和锡合金中，在一些无机和有机的氧化还原反应中作为还原剂，在许多非导电表面上，包括塑料涂层上和镜面镀银的表面上镀金属层以前，作为光敏剂提供一种金属性的表面，在晒蓝图的光敏纸涂层中作为光敏剂，以及作为添加剂加入罐头食物中。它催化一些有机反应，如碳氢化合物的转化，聚合，凝结，树脂和橡胶的硫化，脂化，卤化，氢化，氧化等，也作为一种添加剂稳定卫生间肥皂的香气和防止油中的成渣反应。

对于含有氟化物离子的口部保健产品，如防止牙齿粘污的牙膏和制备口部洗涤剂、口香糖等，氟化亚锡是一种可溶性的无毒化合物。

氧化物

在制备含锡的化合物中氧化亚锡主要作为一种中间产品。然而，在制备金-锡和铜-锡宝石红玻璃中也使用了一定量的氧化亚锡。

二氧化锡是一种非化学计量的、具有n-型半导体特性的氧量不足的化合物。在一般的氧化条件下，由于在表面上存在化学吸附的氧，需从块体的导带中取出电子，氧化物的电导率减小。因此，氧化物的电导率取决于温度和环境。氧化物的许多现代使用就是建立在这些性质的基础上。

在玻璃制造工业中氧化锡作为一种熔化电极使用，这是因为在高温下它有好的电导率和与熔融玻璃的化学适应性，这也就适合于炉子在较低温度下工作，因此，降低了挥发物的烧损并减轻了除尘器工作的困难。对于一些冶金工业的应用，氧化锡电极有一些值得注意的特点。因为氧化物的电导率取决于化学吸附氧的比例、气体存在带来的任何变化，如一氧化碳、甲烷、其它的碳氢化合物、酒精，或氨将改变化学吸附氧的总量并影响氧化物的电导率。电导率的这种变化能根据气态环境的成分检测出来。因而，用它制作仪器能发现并定量测定一些气体。借助于改变温度和/或引入一些掺杂剂或添加剂控制仪器的灵敏度和选择性。在玻璃上的100nm厚的氧化锡镀层是能透光和导电的，使其适合于作航空飞行器中挡风玻璃表面的镀层，照明嵌板，显示标牌，发荧光的光源，或在阴极射线管中的电子束调节器。此外，氧化层提高了玻璃的强度和磨损抗力，使人们能使用薄玻璃。氧化

锡的另一个用途是作为陶瓷绝缘体和电容器中的一个组元。在陶瓷工业中的许多釉料配方中氧化锡是不溶解的，用它作遮光剂，作为白釉和作为承受颜料的基底，如铬-锡粉红色，钒-锡黄和锑-锡蓝-灰颜料。氧化锡也做大理石、花岗岩、玻璃、塑料镜头和缝韧针的研磨和抛光介质用。水合二氧化锡在离子交换领域中有好的使用潜力，在一些氧化反应中与其它氧化物联合或单独作为触媒剂也有好的使用潜力。

• p. 68 •

其它化合物

锡酸钠和锡酸钾主要用于锡板电镀锡中和锡合金镀层的电镀中。在许多车间乐于用锡酸钾，因为与锡酸钠做电解质比较，它能提供较高的阴极电流密度。此外，锡酸钾的溶解度也高，在15℃时为1105g/l，而锡酸钠的为615g/l。锡酸钾的溶解度随温度升高而加大，锡酸钠的则减小。锡酸钠也做阻燃剂配方中的添加剂用。

锡酸锌(ZS)和羟基锡酸锌(ZHS)是合成聚合物的非常有效的阻燃剂和合成聚合物及涂料的烟雾抑制剂。这些化合物也作为一系列氢化有机化合物的添加剂，使得聚氯乙烯、聚氯丁烯、热塑性感光胶层和氯化石蜡具备有效的阻燃和烟雾抑制性质。在有机化合物中加入1%—5%或达到10%的ZS或ZHS，明显地减小了发热的平均和峰值速度，并也使烟雾减少约50%。这些化合物也可能作为无卤素塑料和合成橡胶中烟雾抑制剂和阻燃剂中的增效剂。醇酸树脂基玻璃颜料中加入ZS或ZHS提高了阻燃性能。氟硼酸锡和硫酸亚锡也在锡板电镀锡和锡合金镀层的电镀中做电解质使用。

1.8.3.2 有机化合物

醋酸锡、甲酸锡在煤和液体燃料的氢化中做触媒剂。在纺织品染料中加入醋酸锡或酒石酸锡明显地提高了染料的吸收率。草酸锡是酯化反应的一种卓越触媒剂，它限制了酯化反应中有时出现的有害反应的程度。辛酸亚锡广泛地用于聚氨基甲酸酯泡沫塑料和硅树脂合成橡胶的生产中，使得橡胶能在室温硫化。硬脂酸亚锡或油酸亚锡作为添加剂用于聚氯乙烯(PVC)中提高了它暴露在热和/或光之下的稳定性。锡的化合物防止了HCl脱离PVC，免除了造成PVC的热和光稳定性低劣的原因。

1.8.3.3 有机锡化合物

• p. 69 •

有机锡化合物的工业应用或者以三-有机锡或者以二-有机锡化合物使用。四-有机锡化合物在工业中的应用有限，但它们又是十分重要的，因为用它们来合成所有的其它有机锡化合物。四-有机锡化合物的一个用途是在烃类润滑油中做防腐蚀添加剂。大多数三-有机锡是杀生物剂，因此，它们用于各种杀生物领域。三甲基锡和三乙基锡对哺乳动物和其它的生物组织是高毒性的，因此，它们的使用受到很大限制。二丁基锡和三苯基锡的化合物对于防备真菌、微生物、昆虫、细菌等是很有效的，并且对哺乳动物的毒性很低。因此，这些化合物广泛地用在农业上保护作物，作为防水的索缆壳套塑料的添加剂，作为防污涂料的添加剂，用在各种船舶部件、木材、肋材等的保护配方中。一些三丁基锡的化合物也用做聚合分子如聚硅氧烷化合物的添加剂。为了控制防污使用超过周期后有机锡化合物的释

放，这些和某些其它的上述化合物已作为防污聚合物开发了。二-有机锡化合物比三-有机锡化合物更易于起化学反应，但它们对生物活性的影响很低。大多数二-有机锡化合物，如二月桂酸二丁基锡、二丁基锡和 2-n-顺丁烯辛酸锡用做聚氯乙烯中的稳定剂，做制备刚性的或柔性的聚氨基甲酸酯泡沫的触媒剂，和在硅树脂合成橡胶中做添加剂，促进低温硫化。二甲基二氯化锡作为在熔融玻璃上镀氧化锡的底层。

1.9 参 考 文 献

Barry, B. T. K., Thwaites C. J. (1983), *Tin and its Alloys and Compounds.* Chichester, U.K.: Ellis Harwood.

Carlin, J. F. (1985), *Tin, Mineral Facts and Problems, U.S. Bureau of Mines Bulletin 675.* Washington, DC: U.S. Dept of Interior, p. 847.

Coles, S. V. G. (1988), "The Use of Tin(IV) Oxide as Selective Gas Sensing Materials", *Tin and Its Uses 158*, 1.

Denholm, W. T., Foo, K. A., Pocock, N. J. B. (1984), in: *Proc. CSM/Inst. Min. Met. Joint Conf. on Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Kunming, China, Oct. 27–Nov. 3, pp. 275–291.

Evans, C. J., Karpel S. (1985), *Organotin Compounds in Modern Technology.* New York: Elsevier.

Fletcher, A. W., Jackson, D. V., Valentine A. G. (1967), *Trans-Inst. Min. Metall. C 76*, C 145–153.

Flett, D. S., Holt, G., Voyzey, R. B. G., Chaston, I. R. M. (1984), in: *Proc. CSM/Inst. Min. Met. Joint Conf. on Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Kunming, China, Oct. 27–Nov. 3, pp. 581–587.

Floyd, J. M. (1980), in: *Proc. Lead Zinc Tin 80*: Cigan, J. M., Mackay, T. S., O'Keefe, T. J. (Eds.). Feb. 24–28, Las Vegas, NV. Warrendale, PA: TMS-AIME, p. 508.

Foo, K. A., Lightfoot, B. W. (1987), in: *Proc. Pyromet 87*, Sept. 21–23. London: Institution of Mining and Metallurgy, p. 389.

Germain, W. (1983), in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 23: Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger C. G., Seaborg, G. T. (Eds.). New York, Wiley, pp. 35–42.

Gitlitz, M. H., Moran, M. K. (1983), in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 23: Mark, H. F., Othmer D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T. (Eds.). New York: Wiley, pp. 42–77.

Halsall, P. (1984), in: *Proc. CSM/Inst. Min. Met. Joint Conf. on Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Kunming, China, Oct. 27–Nov. 3, pp. 303–323.

Hampshire, W. B. (1992), in: *Encyclopedia of Physical Science*, Vol. 16. New York: Academic Press, pp. 791–805.

Hansen, M., Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys.* New York: McGraw-Hill, p. 52.

Hasouna, A. T., Nogi, K., Ogino, K. (1988), *Trans. Jpn. Inst. Met. 29*, 748–755.

Hedges, E. S., Cuthbertson, J. W., Ellwood, E. C., Hoare, W.E., Lewis, W. R. (1960), *Tin and its Alloys.* London: Edward Arnold.

Karpel, S. (1986), "Gas Sensors Based on Tin Oxide", *Tin Its Uses 149*, 1.

Luhman, T., Dew Hughes, D. (1979), *Metallurgy of Superconducting Materials; Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 14, New York: Academic Press.

Mackay, C. A. (1977), *Aspects of Soldering*, Int. Tin Res. Inst. Publ. No. 539. Uxbridge, England: International Tin Research Institute.

Manko, H. (1964), *Solder and Soldering.* New York: McGraw-Hill.

Massalski, T. B. (1986), *Binary Alloy Phase Diagrams.* Metals Park, OH: American Society for Metals.

Maykuth, D. J. (1983), in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 23: Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T. (Eds.). New York: Wiley, pp. 18–35.

Miller, D. R. (1989). "Tin, a Vital Component of Dental Amalgam", *Tin Its Uses 160*, 1.

Pearson, D., Holt, G., Winter, D. G. (1977a), *Trans.-Inst. Min. Metall. C 86*, 140–146.

Pearson, D., Holt, G., Winter, D. G. (1977b), *Trans.-Inst. Min. Metall. C 86*, 175–185.

Pitman, K. (1988), *Min. J. (London)* 37.

Villars, P., Calvert, L. D. (1985), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.* Metals Park, OH: American Society for Metals.

Wadekar, S. L., Banerjee, S., Raman, V. V., Asundi, M. K. (1991), *Zirconium in Nuclear Industry: 9th Int. Symp., ASTM STP 1132*: Eucken, C. M., Garde, A. M. (Eds.). Philadelphia, PA: ASTM, pp. 140–155.

Wright, P. A. (1983), *Extractive Metallurgy of Tin*, 2nd ed. New York: Elsevier.

Yokota, M., Nose, M., Takano, Y., Mitani, H. (1980), *J. Jpn. Inst. Met. 44*, 770.

一般阅读资料

Barry, B. T. K., Thwaites, C. J. (1983), *Tin and Its Alloys and Compounds.* Chichester, U.K.: Ellis Harwood.

Belyayov, N. M. (1963), *A Handbook of the Metollurgy of Tin.* Oxford: Pergamon.

Hampshire, W. B. (1992), *Encyclopedia of Physical Science*, Vol. 16. New York: Academic.

Hedges, E. S., Cuthbertson, J. W., Ellwood, E. C., Hoare, W. E., Lewis, W. R. (1960), *Tin and Its Alloys.* London: Edward Arnold.

Mantell, C. L. (1970), *Tin – Its Making, Production Technology and Applications.* New York: Hafner.

Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T. (Eds.), (1983), *Encyclopedia of Chemical Technology.* New York: Wiley.

Wright, P. A. (1983), *Extractive Metallurgy of Tin*, 2nd ed. New York: Elsevier.

2 铅合金

R. David Prengaman
RSR Corporation, Dallas, TX, U. S. A.
(丁道云 译)

目 录

符号与缩语表

a	晶格参数
r	Pb-Ca-Sn 合金中锡对钙的比值
f.c.c.	面心立方的
BCI	电池协会国际组织
IACS	国际退火铜标准
IBMA	独立的电池制造协会
ILZRO	国际铅-锌研究机构
ILZSG	国际铅/锌研究集团
OSHA	职业保险和健康办事处(美国政府)
SLI	启动和点火电池
SR	应力断裂,在指定应力下破坏的时间(h)
UTS	极限抗拉强度(MPa)
YS	屈服强度(MPa)

除特别指明外,成分都以重量百分数给定。

·p.73·

2.1 前　　言

经估算,1993 年世界上铅的消耗量是 4.47Mt。世界的消耗量已滞留于 1989 年的水平(也见本卷的绪言)。东欧和独联体国家的固定不变的消耗量为东南亚和美国增加的消耗量抵消(ILZSG,1994)。

由于环境的需要,铅的一些主要使用正在快速减少。这个减少的量已抵销了蓄电池使用量的增加。电池每年实际增长超过 3%。随东欧经济的稳定和消耗性的使用铅如抗爆化合物被限制,铅的消耗量每年以 2%—3%的速度增长。

大约一半的铅是从矿石(方铅矿)生产的,另一半主要是从用于汽车电池和建筑材料的废料回收的。约一半的铅以合金的形式使用,而剩余的部分以氧化物的形式用做铅-酸电池的活性材料及陶瓷中。

2.1.1 主要用途

遍及全球铅的主要用途是铅-酸电池。表 2-1 列出了美国于 1963 年和 1992 年铅的使用情况(U.S. Bureau of Mines,1963,1993)。列出的 1963 年的许多应用未持续很久。其它的使用是军火、黄铜和青铜、索缆护套、钎料、薄铅板、阳极、颜料、用于玻璃制造的氧化物、砝码和压块。在发达国家中,除了铅-酸电池和某些其它应用方面使用铅以外,由于铅有毒,其使用正在减少。

表 2-1 美国以产品消耗的铅量(t)

产品	1992	1963
军火	64 800	45 400
轴承金属	4 800	19 700
黄铜和青铜	9 200	20 000
索缆和填隙材料	17 000	121 800
管子和包装管筒	11 700	35 400
薄板	21 000	24 100
钎料	13 500	61 800
铸造金属	20 100	32 600
蓄电池	998 200	399 200
氧化物和颜料	63 200	90 100
汽油和添加剂	3 000	175 900
其它	10 000	31 800
	1 236 500	1 057 700

2.1.2 铅使用的环境状况

几乎在惰性环境的所有状态和生物学系统中铅都能被检测出来。铅强烈地辐照对于大多数有生命之物都是有毒害的。铅对人类的毒性中,主要危险是毒害中枢神经系统(Rutter 和 Jones,1983;Niragu,J.,1978)。

几乎铅辐照的所有环境都是通过无机化合物进行的。主要的辐照通路是食物或水,然而,其它的辐照如老住宅中的铅基油漆、含铅的自动排放物在空气中燃烧的铅、工业排放和儿童手至口的活动也能对铅的辐照起作用。血液内铅的含量是新近铅辐照的一种很好标记。躯体的含量主要积聚在骨架和软组织中。

·p.74·

目前最大的注意力集中在对于新生儿和年幼儿童不产生认识力和神经学影响的铅辐照的最大量(Gower,1990)。其次是成年人的工

业辐照。OSHA 已建立了容许的辐照量和在遭受铅辐照的工业中工作的成年人的血液内容许的铅含量(OSHA,1978)。

由于涉及铅的环境的原因,铅的许多应用已被禁止和仍旧受限制。已经限制了铅的许多产品,如铅基涂料、铅的抗爆化合物、水管用铅钎料、陶器和正餐器皿用的铅釉料、水禽打猎用的铅弹、可折叠铅管,封葡萄酒瓶的铅箔和水管及保健管。

在西方世界,消耗性地使用铅已很快地不再继续了,虽然在这些使用方面铅合金可以再生保留并可能继续增长。

2.1.3 回收

铅是回收最多的金属。1990 年再生的铅总共为 2.3 百万吨,而粗铅总共为 2.06 百万吨。回收的铅占全世界全部铅产量的 52.6%,而 1970 年为 34.8%(Boehnke,1991)。在其它一些国家,如美国,1992 年回收的铅占铅产量和消耗量的 75%(U. S. Bureau of Mines, 1993)。由于铅集中在能回收的制品中,如电池、防护层、阳极、沉积镀层、泡水用的倾斜装置及索缆护套,使铅的回收量增加。铅的消耗性使用,如涂料、抗爆化合物、军火、钎料膏和排泄管已经被禁止或正在慢慢被限制。在美国,1992 年电池以 97%的比例回收。

因为电池构成了再生的主要原材料,为了再生开发了破碎电池的工艺(Olper 和 Asano,1989)。世界上再生铅的主要公司是 RSR 公司(美国),Exide 公司(美国),Sanders 铅公司(美国),Metallgeselscheft (欧洲),Metaleurop(欧洲),Samin(意大利),Schuylkill 金属(美国),H. J. Enthoven Limited(英国)。

电池回收的主要工艺是鼓风炉(Pike,1990),回转炉(Forrest 和 Wilson,1980),反射炉(Prengaman,1991a)和电炉(Eby,1990)回收。这些都是火法冶金方法。已发展了从电池的电极糊电解沉积铅的新的湿法冶金方法,但尚未实现(Prengaman 和 McDonald,1990; Olper,1991;Serracane,1991,Cole 和 Lee,1983)。

未来,铅的产量将有一个强制性的再生的要求,要求全世界必须增加再生比例达到 65%—75%。

2.1.4 物理性能

纯铅的物理性能列于表 2-2(Worchester 和 O'Reilly,1990)。铅是蓝灰色的金属。它有低的熔点(327.3℃),高的沸点和低的熔化热。这就使得铅能作为铸造金属的理想材料。铅是较易流动的,加之熔点低,因而能用许多铸模材料将其铸成各种形状。高的流动性使得铅及其合金适用于复杂的金属造型,像薄的电池栅格(<1mm 厚)。

· p. 75 ·

低熔点和高密度带来了一个问题,因为这些特点限定了铅的力学性能,甚至是室温的性能。由于它的低弹性模量和 f.c.c. 晶体结构,采用室温下的轧制、挤压、锻造和旋压工艺都能够很容易地加工成各种有用的形状。

弹性模量低、再结晶温度低以及比较高的热膨胀系数与高密度相结合,使得铅在无合金化元素或适合的支撑条件下作为结构材料使用受到了限制。

高密度和低弹性极限使铅成为一种卓越的阻挡材料,减少了声音从邻近范围的传播。铅的高密度对辐射的衰减也是理想的性质。为了屏蔽 X 射线和 γ 射线广泛地采用了铅。

卓越的延展性和低熔点使其适合于制造复杂形状的屏蔽物。

表 2-2　铅的物理性能

性质	单位	数值
晶体结构		f.c.c.
点阵参数	Å	$a=4.94$
原子量		207.21
20℃的密度	g/cm^3	11.34
熔点	℃	327.3
沸点	℃	1740
凝固的体积收缩	%	3.5
平均比热（100—200℃）	J/(kg·K)	129
25℃的热导率	W/(m·K)	35
20—100℃的热膨胀	μm/(m·K)	29.3×10^{-6}
熔化潜热	kJ/kg	23
电导率	%/IACS	8.3
电阻率(20℃)	n·Ωm	206.43
弹性模量（20℃）	GPa	14

2.1.5　铅的独有特性

铅是一种独特的材料，因为它能作为结构和耐腐蚀两种材料使用，如像在铅酸电池中作为活性材料在充电-放电反应时承受氧化和还原作用。铅能以 0，+2 和 +4 价态存在，因此就可能构成铅酸电池。铅合金作为结构使用，它容纳了活性材料的氧化铅。栅格结构必须是强的(YS40MPa)(Perkin 等，1976)，在充电氧化条件下是耐腐蚀的和从电池中进行高电流导电的。

铅酸电池中作活性材料用的铅，其纯度是非常重要的。世界上许多国家内纯铅中杂质的限制列入表 2-3。影响电池特性的主要有害杂质是 Sb，As，Cu，Ni，Te，Fe 和 Zn。铅的纯度能达到 99.99%或更高。铋是确定总的铅含量的最重要的杂质。

表 2-3　电池用的纯铅中微量杂质的国家标准(wt%)

元素	DIN1719 Germany	UN13165 Italy	ASTM B29-93 US	99.95 Australia	HP2 Canada	BS334 UK
Ag	0.001	0.0015	0.0025	0.002	0.0015	0.002
As	0.001	0.002	0.0005	0.002	0.0015	trace
Bi	0.010	0.010	0.025	0.050	0.005	0.005
Cu	0.001	0.0015	0.001	0.002	0.0015	0.003
Fe	0.001	0.0025	0.001	0.002	0.002	0.003
Ni			0.0002	0.002		
Sb	0.001	0.0035	0.0005	0.002	0.0015	0.002
Sn	0.001	0.001	0.0005	0.002	0.0015	trace
Te			0.0001			
Zn	0.001	0.002	0.0005	0.002	0.001	0.002
Cd		0.001	0.0005	0.002		微量

仅有美国在规格中指出了 Te 和 Ni。它们是产生气体的主要元素，对于密封的铅酸电池是有害的。在全世界，Customer's 规格比国家标准更有说服力。规定了密封的不需维修的铅酸电池中容许的杂质含量(Pierson 等，1975)。

2.1.6 电化学和化学性能

铅及其许多合金对各种腐蚀性物质有卓越的腐蚀抗力，这是因为当铅暴露在腐蚀性溶液中时形成了钝态的、不可渗透的、不溶解的保护膜。只要钝态膜未被损伤或破坏，它都能保护铅的表面。

· p. 76 ·

铅除了对硫化物、亚硫酸盐和用硫酸处理过的盐溶液有卓越的抗蚀性以外，还显示了对各种浓度的 H_2SO_4 和 H_3PO_4 的卓越抗蚀性。腐蚀膜是不溶解的硫酸铅。铅是不能抗硝酸和醋酸的，因为反应产物是可溶解的，使得能继续腐蚀。在大多数溶液中由于形成了不导电的膜，铅及其合金是耐电池腐蚀的。然而，与贵金属接触时，铅遭受电池腐蚀(Smith，1979)。

铅作为不溶解的阳极用于粗金属(Zn，Ni 和 Cu)的电解提纯，以及作为生产 MnO_2、镀铬和使用施加的电流进行电池保护的阳极(prengaman，1984b)。在电镀溶液中，使用时在阳极上形成了一种不溶解的 PbO_2 层。这种 PbO_2 层是硬的并与铅合金基底粘附着，从而防止了腐蚀并防止了阴极粘污铅。铅与 Ag，Sn，Sb，Ca 和 As 结合成的合金用做电解提纯的阳极。

2.1.7 合金化特点

铅能与多种金属形成合金。主要的工业铅合金含有 Sb，Sn 和 Ca。微量的合金化添加剂是 Cu，As，Ag，Se 和 S。这些元素中，大多数在铅中的溶解度是高的，但在室温下溶解度减少，这就可能产生沉淀强化。在金属手册中能找到各种铅合金的一览表(Worchester 和 O'keilly，1990)。

2.2 铅锑合金

Pb-Sb 合金是最广泛使用的铅合金。也是全世界用在铅酸电池中的最原始的合金。这类合金也用做军火、索缆护套、阳极、轴承金属、钎料、特殊的铸造金属和变形制品。

· p. 77 ·

Pb-Sb 系相图示于图 2-1(Hansen，1958)。Pb-Sb 系是一种共晶系，共晶点在 11.1%Sb 和 252℃(全部百分数以重量百分数表示)。Sb 在 Pb 中的溶解度从 252℃时的 3.5wt%降至 25℃时的 0.25wt%。于是，该合金是能通过 Sb 的沉淀进行硬化的。实际上，至今使用的所有工业 Pb-Sb 合金都是亚共晶合金。Sb 含量低于 3.45%的合金应该不含共晶；然而，由于晶内偏析的结果，一般在 Sb 含量达到 1%的合金中都存在共晶，并且在 Sb 量低于 1%时，在晶粒结构中也能看到 Sb 的偏析。大多数 Pb-Sb 合金是以铸态使用的。

铸造 Pb-Sb 合金，尤其是 Sb 含量在 0.5%—5.0%范围内的合金，其力学性能高度地取决于材料的热历史。预处理的种类能在力学性能上引起超过 100%的差别。其它的合金化元素，如 As，Cu，Sn，S 和 Se 随凝固条件不同也能影响力学性能。时效硬化反应与 Sb 粒子在铅的 f.c.c. 晶体的{111}面上的沉淀相对应(Aballe 等，1972)。

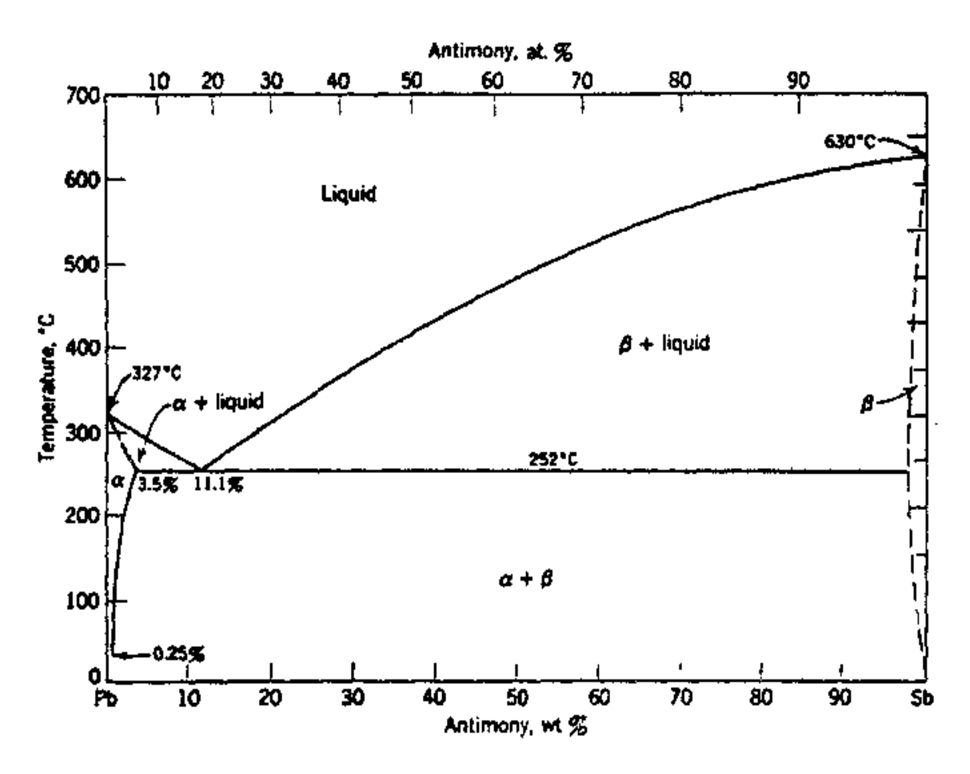


图 2-1 铅锑相图(Hansen,1958)

2.2.1 铸造铅锑合金的力学性能

Pb-Sb 合金的力学性能受 Sb 的含量、凝固速度、热处理和时效时间的影响。表 2-4 示出了 Sb 的含量和时效时间对铸造 Pb-Sb 合金力学性能的影响(Prengaman,1983)。

高 Sb 合金(>6%Sb)主要由合金凝固时产生的共晶相中的 Sb 粒子强化。Sb 含量较低的合金则由共晶的和沉淀的 Sb 粒子联合作用强化。

在 Pb-Sb 合金中,沉淀硬化过程发生得很快,当合金铸造后从高温立即淬火尤其显著。表 2-5(Dean 等,1926)示出了淬火温度对 Pb-3%Sb 合金性能的影响。

• p. 78 •

表 2-4 时效 Pb-Sb 合金的力学性能

锑量(wt%)	25℃时效后天数的YS(MPa) 1天	30天	UTS(MPa) 30天	伸长率(%) 30天
11	68.9	74.4	75.9	5
6	55.2	71.0	73.8	8
3	34.0	55.2	65.5	10
2	24.1	37.9	46.9	15
1	13.8	19.3	37.9	20
0	3.5	3.5	11.7	55

表 2-5 淬火温度对 Pb-3%Sb 合金在 25℃时效 1 天的强度的影响

淬火温度(℃)	抗拉强度(MPa)
238	75
230	56
215	38
198	34

微量的合金添加剂 As 和 Cu 能使 Pb-Sb 合金力学性能明显地提高，并能通过改变沉淀物的形貌改变沉淀动力学(Bluth 和 Hanemann，1937；Mao 和 Larson，1968；Mao 等，1969；Heubner 和 Ueberschaer，1974)。加入 As，在 Sb 含量低(<2%)时能使沉淀反应模式由连续沉淀变为非连续沉淀反应(Borchers 和 Reuleaux，1980)。

2.2.2 铅酸电池中的铸造铅锑合金

自 19 世纪 80 年代以来(Wade，1902；Vinal，1955)，Pb-Sb 合金已用做铅酸电池的电极、接头和接线柱。Pb-Sb 合金是强的、抗蠕变的和在 H_2SO_4 中抗腐蚀的，并因此抵制了电池中由于充电-放电循环引起的结构改变。Sb 作为合金化元素在正电极栅格中帮助保留电池中的活性材料并也帮助电池在深度放电时的再充电。深放电工业用的调平载荷的电池和起动电源电池采用含有 5%—11%Sb 的铅合金。大型管状栅格用 9%—11%Sb 的铅合金。这个合金在共晶温度凝固，凝固前能流经长距离。已经证实了具有最佳铸造性能的 Pb-Sb 合金是靠近共晶成分的合金(White 和 Rogers，1974)。

用 Pb-Sb 做正栅格生产的铅酸电池有一个缺点。使用过程中充电时，正栅格被腐蚀。氧化了的 Sb 离开正栅格进入电解液并镀到阴极上。在阴极的 Sb 降低了电解液中的水离解为 H^- 和 O^{2-} 的电压。在电池充电时由于放气消耗了水并必需补充(Ruetschi 和 Cahan，1975；Dawson 等 1970)。转移的 Sb 的量随电池工作寿命和正栅格 Sb 含量的增加而加多。

栅格合金中存在 Sb 明显地有益于正电极的电化学工作特性(Burbank，1964)。Sb 似乎能提高活性材料对栅格的粘附性，以及提高了它的电化学活性(Simon，1965)。

· p. 79 ·

2.2.3 电池用铸造低锑合金

降低正栅格 Sb 的含量减少了 Sb 的迁移。
用含 1.5%—2.75%Sb 的 Pb-Sb 合金制造的电池减少了放气。然而，在此成分范围内，相图的(液体+Pb)区域和凝固温度范围扩大了。在最终凝固温度只保留了少量的共晶液体。低 Sb 合金凝固成粗大的树枝状结构而引起热裂、粗大晶粒和铸件脆性。在电池栅格中，孔隙和裂纹在靠近栅格丝的交叉处集中，此处收缩应力是最大的(Heubner 和 Ueberschaer，1974)。图 2-2 示出了具有粗大树枝状结构的一种 Pb-Sb 合金的组织。

为了防止开裂，加入少量的 S、Cu 或 Se 作为凝固时铅晶体生长的地点，以生产出细晶粒的、无孔隙的抗开裂的铸件(Heubner 等，1975；Prengaman 1977a，1983；Kallup 和 Berndt，1984；Kallup，1986)。图 2-3 示出了用成核剂变质过的一种 Pb-Sb 合金的晶粒结构。

Cu 与 As，S 或 Sb 作用生成 Cu_3As，Cu_2S 或 Cu_2Sb。S 和 Se 与 Pb 作用生成 PbS 或 PbSe。在 Sb 含量较高时用 Cu 和 Se，而对于较低 Sb 的 Pb-Sb 合金则用 Se。除 As 以外的晶粒细化剂也有助于改善共晶相，使其从针状变为更接近球状结构(Heubner 和 Sanding，1971)。向低 Sb 合金中加入 Sn 提高了流动性、使铸件轮廓清晰，但也有抵消成核剂作用的倾向，产生粗大的树枝状结构(Mao 等，1969)。

为了低 Sb 使用推荐另外一些合金。主要的一个是 Pb-Sb-Cd 合金(Bagshaw，1968)。这个合金除了显著地减少 Sb 向负栅格转移外，还有高 Sb 合金的许多铸造特性。Ag 能明



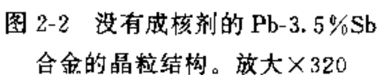


图 2-2 没有成核剂的 Pb-3.5%Sb 合金的晶粒结构。放大×320

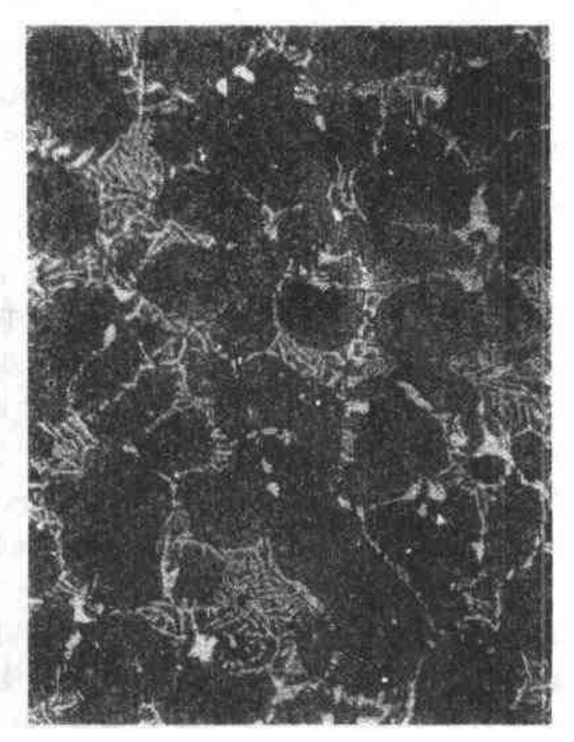


图 2-3 有成核剂的 Pb-3.5%Sb 合金的晶粒结构。放大×320

显地提高 Pb-Sb 合金的蠕变抗力和极限抗拉强度，并增加了腐蚀层的导电性。

· p. 80 ·

含 3%—4.5%Sb 的 Pb-Sb 合金也用做铅酸电池中的接线柱和内部栅格的扦头座。铸造合金具有高力学性能并用共晶液润湿栅格接线片形成完全的冶金结合(Prengaman，1989)。

2.2.4 军火

Pb-Sb 合金也在铸态下做军火用。铅子弹是将含有 0.5%—8%Sb 的 Pb-Sb 合金熔滴穿过小孔滴进铁盘制成的。熔滴通过空气自由下落并在塔架底部的水中急冷。该合金中 As 的含量大约是 Sb 含量的 25%—30%。As 显著地提高了 Pb-Sb-As 合金的表面张力，使得熔滴在自由下落时保持圆形。如果存在 Sn 和 Cd，它们使表面张力下降并制出拉长的子弹，一般限制它们的含量小于 5ppm。尺寸达到 5.8mm 的子弹是从塔架上滴制的，更大的子弹则是在模子中铸造的。

2.2.5 阳极合金

含有 0.5%—1%As 的 Pb-Sb 合金，以铸态作为电解提纯 Cu、Ni 和 Cr 的阳极和电镀工艺中的阳极(Taiton，1928)。Pb-Sb 阳极有足够的力学性能跨越电镀槽，并能铸造成复杂的形状以准确地电镀不规则的表面。阳极产生硬的 PbO_2 腐蚀层，使得阳极能抗腐蚀。当电流中断时，Pb-Sb 阳极能抗钝化，并能在电镀液中保持长时间而不破坏。

含有 6%—10%Sb，0.5%—1.0%Ag 的 Pb 阳极用做管道阴极保护的阳极、钻油井平

台和远洋船在应用电流期间的阳极。加入 Ag 减少了含氯化物环境的腐蚀作用。

2.2.6 铸造铅锑合金的其它使用

含有 10%—16%Sb 和 1%—7%Sn 的 Pb-Sb-Sn 合金用做印刷合金、轴承、钎料和特殊铸件。这种合金具有很低的熔点、高硬度、卓越的流动性和产品的卓越表面光滑性。Pb-Sb印刷合金首先是应用于可移动式排字,但已被自动排字代替。

Pb-Sb-Sn 合金的卓越耐磨性和优良的硬度使其适用于轴颈轴承。含有 9%—15%Sb 和 1%—20%Sn 以及也含有 Cu 和 As 的合金,显著地提高了轴承的压缩、疲劳和蠕变强度。Pb-Sb-Sn 轴承合金列入了 ASTM B23-83 中(ASTM,1993)。

特殊铸件包括带状扣环,口器、罐子(运送放射性物质的屏蔽罐)外套,微型图像和空心的制品。空心铸件的生产是先将合金浇入模子中,使其凝固到给定的厚度再将留下的液体倒出,这样就生产出了一个空心的、轻的、高清晰度的铸件。含 11%Sb,1%Sn 和 0—0.5%As 的靠近共晶的铅合金有低的熔点,因此,在离心铸造工艺中能使用硅橡胶模。

·p.81·

低 Sb(2%—5%)、低 Sn(2%—5%)的铅合金做小汽车车身钎料。含 1%—4%Sb 的特殊 Pb-Sb 合金做平衡轮子的配重,电池钢绳夹子和经过机械加工的同位素罐。

2.2.7 变形的铅锑合金

与铸造材料比较,轧制或挤压变形的 Pb-Sb 合金产品明显地容易破坏,并有高得多的蠕变速度(Borchers 和 Scharfenberger,1966)。表 2-6 示出了铸造和轧制的 Pb-6%Sb 合金的力学性能。

变形时,共晶强化网络被破坏并破裂成小片。为了防止开裂,大部分轧制在高温下进行,此时合金经历了再结晶。轧制和挤压的 Pb-Sb 产品在化学工业中已被不锈钢和塑料代替,但在 H_2SO_4 生产系统中找到了广泛的使用,以及酸和硫酸盐的加热和冷却螺管。在合金中加入 As 和 Cu 提高了高温下的蠕变抗力。由于力学性能低,在连续的铅酸电池栅格生产中已经不用轧制的 Pb-Sb 合金了。

表 2-6 铸造和轧制的 Pb-6%Sb 合金的力学性能

	铸造的	轧制的
UTS (MPa)	73.8	30.6
YS(MPa)	71.0	19.5
伸长率(%)	8	35
应力断裂 (20.7 MPa,h)	1 000	1.5

含有 0.5%—1.0%Sb 的铅合金用做电话和纤维光缆的护套。这些合金普遍地比 Pb-Cu,Pb-Sn 的强度高,且更抗蠕变,Pb-Sn-As 合金也做电缆护套使用。锑量小于 0.6%的 Pb-Sb 合金能被连续挤制,这种合金是不透潮湿和油的,并能长时间保持柔韧性。它们也不经历时效硬化。

2.3 铅钙合金

钙容易熔合到铅中。Pb-Ca 相图的富铅部分示于图 2-4(Hansen,1958)。Pb-Ca 系有一个包晶反应,包晶温度是 328.3℃,与纯铅的熔点 327.3℃相差 1℃。

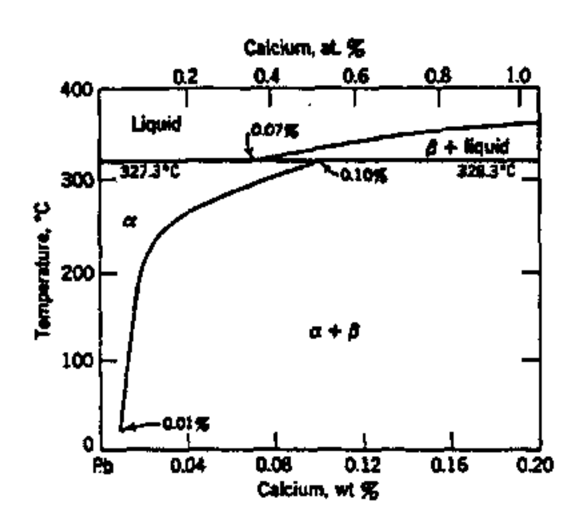


图 2-4 铅钙相图(Hansen,1958)

含钙量高于 0.07%的铸造合金显示了 Pb_3Ca 初晶。含钙量低于 0.10%的试样在 326℃保温显示分离出了像包晶反应中所预期的那种初晶。钙在铅中的溶解度从包晶温度的 0.10%降至 25℃时约为 0.01%。·p.82·

Pb-Ca 合金中只有 Pb_3Ca 相有重要意义。Pb_3Ca 有 f.c.c. 结构,钙离子在立方体的拐角处,铅离子在面的中心(Zintl 和 Neumayr,1933)。Pb_3Ca 的密度是 9.4g/cm³。晶格参数 a=4.901Å,大约比铅的晶格参数小 1%。钙在铅中的固溶体在随后时效时沉淀 Pb_3Ca,引起强度明显增加。

2.3.1 铅钙合金的使用

Pb-Ca 合金开始是作为电缆护套(Schumacher 和 Buton,1930;Dean 和 Ryjord,1930);薄板(Greenwood 和 Cole,1949)和蓄电池(Schumacher 和 Phipps,1935;Haring 和 Thomas,1935)合金开发的。Pb-Ca 合金广泛地用在备用电源电池中,用做电话运行、海中的电池和 SLI 差动电池的负栅格(Prengaman,1992a)。Pb-Ca 合金也做轴承合金使用。Pb-Ca合金电池的较高浮动电压(备用电源电池以此电压连续充电,使得立即可得到电流)和较高的氢过电压已减少了海中电池和备用电源电池的维修,并限制了其中产生 H_3As 和 H_3Sb 的可能性(Willingantz,1972)。

2.3.2 铸造铅钙合金

Pb-Ca 合金的主要使用是生产铅酸蓄电池的栅格。Pb-Ca 合金的卓越流动性使得能成功地铸造极薄的栅格。较高的凝固温度(328.3℃)使得能快速地凝固和铸坯在高温下脱模。最终的力学性能取决于室温以上的冷却速度和钙的含量。完全时效的二元 Pb-Ca 合金的力学性能列于表 2-7(由 Rose 和 Young,1974;Townsend,1960;Prengaman,1987 开发的数据搜集的)。

表 2-7 铸造 Pb-Ca 合金的力学性能

钙量(wt%)	UTS(MPa)	伸长率(%)	应力断裂(20.7 MPa,h)
0.03	30.7	40	1
0.04	36.8	40	10
0.06	42.9	40	40
0.08	46.4	30	40
0.10	47.8	35	10
0.12	43.2	40	5
0.14	39.2	40	2

2.3.3 铸造铅钙合金的强化机制

Pb-Ca 合金靠 Ca 以 Pb_3Ca 的形式从固溶体中沉淀进行强化。随铸件温度降低,钙在铅中的溶解度减少。在钙的含量低达 0.03%时,Pb-Ca 合金的时效硬化是非常明显的。

因为钙的原子半径比铅的大得多,扩散就困难,并且 Pb-Ca 合金中的沉淀是通过不连续沉淀机制进行的(Scharfenberger 和 Henkel,1973;Borchers 等,1975;Prengaman,

1976;Caillierie 等,1986)。这种不连续沉淀反应是与锡中的沉淀相似的(Tu,1972;Tu 等,1969,1967)。详细的硬化机制是复杂的,它包含三个接连的不连续反应(Bouirden 等,1991),该过程需要长达 30 天的时间。在不连续沉淀过程中晶界向过饱和固溶体内移动,Pb_3Ca 沉淀粒子以片状排列。

• p. 83 •

Pb-Ca 合金凝固时,钙偏析到铸件的树枝晶之间的区域。铋加剧了偏析,提高了不连续沉淀反应的速度(Prengaman,1993;Caldwell 和 Sokolov,1976)。不连续沉淀可能在树枝晶的边界开始,同时在铸件内的许多位置进行,形成典型的锯齿状 Pb-Ca 合金的晶粒结构,这种组织示于图 2-5 中。

2.3.4 变形铅钙合金

Pb-Ca 合金的早期研究包括了将铸锭加工制成挤压的或轧制的形态。作索缆护套使用时,挤压的 Pb-Ca 合金比其它合金更抗蠕为和疲劳(Dean 和 Ryjord,1930;Greenwood 和 Cole,1949)。

轧制加工的能量被不连续沉淀过程和变形产品的过时效所消耗(Borchers 等,1975;Prengaman,1980)。已有报道,高钙合金变形能生产出高强度的 Pb-Ca 合金(Baker,1993)。

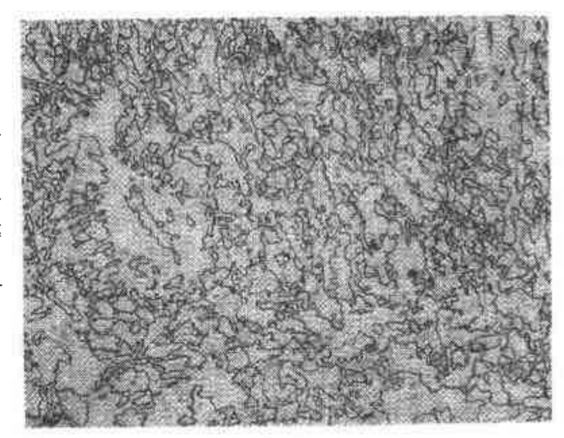


图 2-5 Pb-0.082%Ca 合金的晶粒结构:锯齿状晶界(×160)

2.3.5 铅钙锡合金

Pb-Ca-Sn 合金比 Pb-Ca 合金更重要。锡提高了合金的力学性能,尤其与变形相结合时。Pb-Ca-Sn 合金比 Pb-Ca 合金更耐腐蚀,在锡含量高时作为阳极使用不钝化。Pb-Ca-Sn 合金用做铅酸电池的阳栅格,电解提纯的阳极和屏蔽的结构合金。

2.3.5.1 铸造铅钙锡合金

钙和锡的含量不同,Pb-Ca-Sn 合金有极其不同的沉淀特性(Rose 和 Young,1974;Borchers 和 Assmann,1978,1979;Prengaman,1980;Adeva 等 1980)。连续铸造的Pb-Ca-Sn 合金的结构和时效行为与一般铸件的不同(Piercy,1976)。对于不同的 Sn/Ca 比,Pb-Ca-Sn 合金的时效反应及硬化过程是不同的。已研究出了(Bouirden 等,1991;Hertz 等 1993)描述 Pb-Ca-Sn 合金沉淀机制的模式。

• p. 84 •

合金受 Sn/Ca 比(r)的影响。对于低 r 值,硬化过程与 Pb-Ca 合金中的相同。在高 r 值时,出现 $(PbSn)_3Ca$ 的连续沉淀,接着还出现几个不连续沉淀阶段。最终的金属间化合物趋近 Sn_3Ca。在 300K 时,Pb_3Ca 的生成焓是 $34.0\pm0.5kJ(mol\cdot atom)^{-1}$,而 Sn_3Ca 的是 $-38.6\pm0.8kJ(mol\cdot atom)^{-1}$。$Sn_3Ca$ 比 Pb_3Ca 更稳定,并与铅晶格的错配度较高。凝固过程中 Ca 和 Sn 的偏析引起的胞状结构加速了时效反应的不连续反应动力学。完全时效

的铸造 Pb-Ca-Sn 合金的力学性能列于表 2-8 中(Rose 和 Young,1974)。

表 2-8　铸造 Pb-Ca-Sn 合金的力学性能

钙量(wt%)	0.06	0.08	0.08	0.12	0.12
钛量(wt%)	0.50	0.50	1.0	0.5	1.0
UTS (MPa)	46.4	50.0	57.1	50.8	57.1
伸长率(%)	20.0	35.0	20.0	35.0	30.0
应力断裂 (20.7 MPa,h)	150.0	100.0	450.0	12.0	120.0

2.3.5.2　锡的电化学效应

锡加到 Pb-Ca 合金中不仅提高了力学性能,而且也影响了电化学行为(Giess,1984;Pavlov,1991;Kostic,1982)。锡减弱了铅阳极或铅酸电池的阳栅格的钝化。钝化倾向减弱使得用含锡合金制成栅格的 Pb-Ca 电池能深循环工作。新近的工作表明,锡含量超过 1.5%的 Pb-Ca-Sn 合金上的 PbO_2 腐蚀层除了有离子导电性以外,还有电子导电性。

锡也降低了腐蚀 Pb-Ca-Sn 合金的速度(Prengaman,1977b)。铸造的 Pb-0.06%Ca-Sn 合金腐蚀速度的下降作为锡含量的函数列于表 2-9。

表 2-9　铸造的含有 0.065%Ca 的 Pb-Ca-Sn 合金在 1250SG H_2SO_4 中的腐蚀

钛量 (wt%)	腐蚀速度 (mm/年)
0	0.365
0.25	0.345
0.50	0.307
0.75	0.295
1.00	0.289
1.25	0.279
1.50	0.268

2.3.5.3　变形铅钙锡合金

变形和沉淀反应相结合强烈地影响了变形的 Pb-Ca-Sn 合金的性能和晶粒结构。轧制的 Pb-Ca-Sn 合金用做连续加工铅酸电池栅格(扩孔和冲孔)、高强度护套和铜电解提纯的阳极。变形和沉淀联合使用,能生产出极细晶粒的、耐腐蚀的、高强度的 Pb-Ca-Sn 变形合金(Prengaman,1980,1984b;Rose 和 Young,1974;Barclay 等,1980)。时效必须在变形以后进行。若在变形以前时效,由于不连续沉淀的结果使力学性能显著地下降。选择了一些变形 Pb-Ca-Sn 合金的力学性能列于表 2-10(Rose 和 Young,1974)。

• p. 85 •

表 2-10　铸造 Pb-Ca-Sn 合金的力学性能

钙量(wt%)	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06
钛量(wt%)	0.50	0.70	1.0	1.5	1.0
轧前时效(天)	0	0	0	0	0
UTS (MPa)	53.5	64.3	72.8	78.5	35.7
伸长率(%)	20.0	15.0	14.0	12.0	35.0
应力断裂 (27.7 MPa,h)	12.0	75.0	400.0	1 000.0	12.0

变形的 Pb-Ca-Sn 合金的力学性能是很稳定的并抵制了在 25℃发生的常态再结晶过程。这是因为位错作为沉淀的位置并成为了阻塞态。由于变形限制了不连续沉淀过程发生的区域,因而变形改变了铸造合金中常态的沉淀过程。

2.3.5.4 铅钙锡合金中的添加剂

Pb-Ca-Sn 合金中还加入少量的其它合金化元素，如 Bi，Al 和 Ag。Bi 提高硬化速度(Myers 等，1974)，还能以与 Sn 相同的方式提高抗钝化性(Pavlov，1991)。Ag 明显地提高铸造的 Pb-Ca-Sn 合金的蠕变抗力(Bagshaw，1991，1989)。此外，Ag 还提高了腐蚀层的导电性，减弱了钝化。Al 加到 Pb-Ca-Sn 合金中减少了 Ca 的损失和熔体中悬浮的 CaO 量。Al 也能作为晶粒细化剂，减小起始的 Pb-Ca-Sn 合金的铸造晶粒尺寸并加速第一次的不连续沉淀反应和延迟二次不连续沉淀反应(Prengaman，1991b；Bouirden 等，1991)。

2.3.5.5 铅钙锡合金的活性

为了控制 Pb-Ca-Sn 合金的晶粒结构、耐腐蚀性和力学性能，需要准确地控制 Ca 的含量。Ca 容易与空气和其它元素如 Sb，As，S 反应生成氧化物或金属间化合物，它们或者从熔体中漂浮掉或者在熔体中悬浮。Ca 也能快速地从铅中损失掉(Young 和 Barclay，1973)。

为了克服 Ca 的损失，加 Al 到合金中能保护 Pb-Ca 合金。Al 在熔融的 Pb-Ca-(Sn)合金上提供了一种保护性的氧化物表皮。没有 Al 的合金，其中 Ca 很快地损失掉，而含有大约 0.0125%或更多 Al 的合金，其中 Ca 的损失可忽略。含量较低保护作用较小(Prengaman，1992)。Ca 也能采用 73%Ca/27%Al 的中间合金加入。用这种办法能控制 Ca 和 Al 两者的加入量。必须适当地控制温度才能使 Al 保留在合金熔体中(Prengaman，1992b)。

2.4 铅锡合金

Pb-Sn 合金主要是做钎料和作为密封及连接其它金属的低熔点合金使用。Pb-Sn 相图示于图 2-6(Hansen，1958)。Pb-Sn 系显示了在 61.9%Sn 和 183℃的共晶点。Sn 的固溶度在 183℃是 19%，25℃时降为 1.9%。溶解度随温度下降使得 Pb-Sn 合金通过 Sn 的沉淀能硬化(Tu，1972；Tu 和 Turnbull，1967，1969)。

在含有 2%—20%Sn 的 Pb-Sn 合金中，Sn 沉淀粒子通过不连续沉淀反应从固溶体中沉淀出[1]。晶界以及由 Sn 的晶内偏析产生的网络边界促进了层状沉淀物的形核及量的增加。沉淀出现在铅晶体的(010)和(001)面上。锡在铅中的扩散激活能是 26kcal/mol(Seith 和 Laird)，因此，在 25℃的扩散对于扩散控制的沉淀是太慢，不连续沉淀成了沉淀的主要模式。

• p. 86 •

2.4.1 钎料

Pb-Sn 合金的主要用途是做密封和连接金属的钎料。钎料的成分范围是 20%至 98% Pb，其余的是锡。Pb-Sn(2%)钎料用来封接镀锡钢罐的边缘凸缝。加入 0.5%Ag 到合金中明显地提高了蠕变强度。

1) 原文误为通过不连续沉淀反应 Sn 沉淀粒子形成固溶体——译者注。

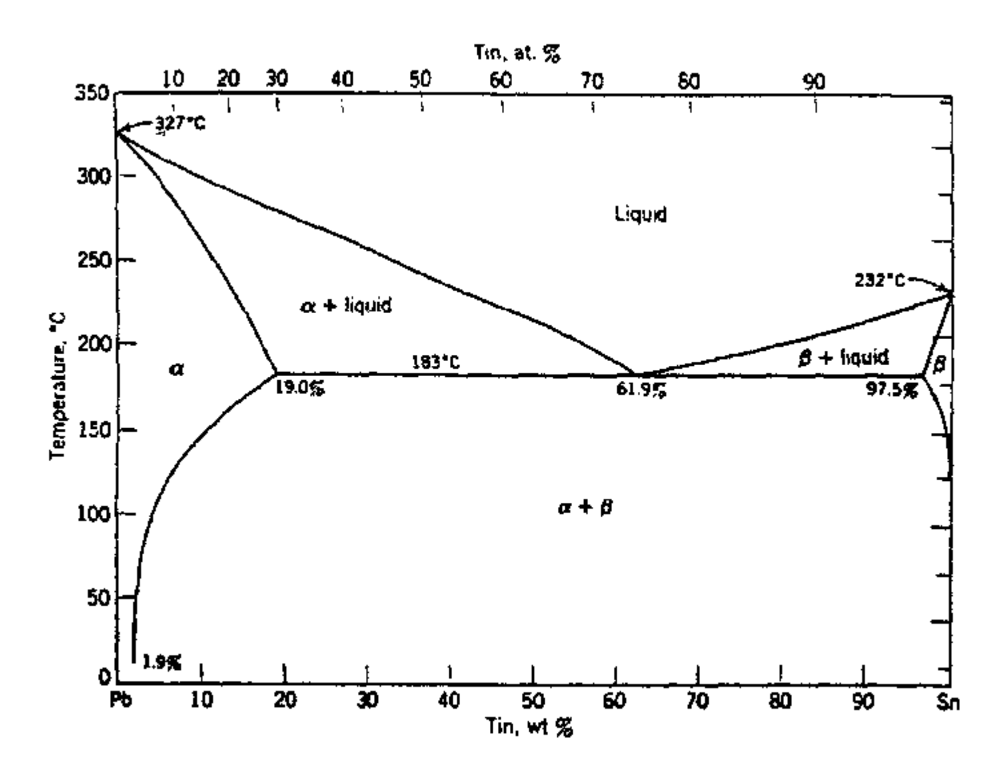


图 2-6 铅锡相图(Hansen,1958)

含有 63%Sn 的共晶 Pb-Sn 钎料用于电子学方面的钎接,尤其是印刷电路板。含 15%—30%Sn 的 Pb 合金用来密封汽车和其它类型的热交换器。

含 35%—50%Sn 的钎料有宽的塑性范围并用于通用的钎接中。有时加入 0.5%—2.0%Sb 提高力学性能。0.2%—0.5%Sb 防止了低温下的脆性相转变。

2.4.2 腐蚀防护

Pb-Sn 合金作为钢和铜表面上的抗腐蚀镀层使用。镀铅锡的钢是用含有 15%—20% Sn 的铅合金覆盖的薄钢板。为了与钢的表面熔合,这种合金中含有足够的锡。含 4%Sn 的类似的镀层用来镀薄铜板,并主要用于建筑物沉积镀层。通常含有 50%Sn 的其它 Pb-Sn 合金用来镀钢的和铜的电子元件,这是为了腐蚀防护、美观和易于钎接。

• p. 87 •

2.5 其它铅合金

铅已与 Te,Cu,Cd,Sr,Bi,Ag,Na,Ba,Li,Mg,In,Tl,Zn,Co 及其它元素熔合成了合金。这些合金中只有少数作为特制金属在工业中找到了应用。多数情况下,铅与上述金属熔合成的合金,其性能和工作特性能用加有少量合金化元素的 Pb-Sb,Pb-Ca 和 Pb-Sn 合金来实现。因此,以往的许多铅合金已经被替代了。

2.6 结 束 语

工业中使用的大多数铅合金是铸造的。其中大部分铸件是由 Pb-Sb 合金铸成的。由于这些合金靠铸态的共晶强化，Pb-Sb 合金就提供了优于其它铅合金的加工处理。含量高时（>5%），尽管熔点低，合金还是抵制了再结晶，因为存在大量的共晶第二相 Sb。共晶相以细小分散的形式存在，是造成这些合金具有高蠕变强度、屈服强度和硬度的原因。事实上，除了铅酸电池以外，铸造 Pb-Sb 合金的大部分应用正在快速减少。

铸造的 Pb-Sb 合金在铅酸电池中作栅格材料使用正处于不受偏爱的状态，这是因为重新充电时锑引起了放气。市场的需求正在快速地转向不需维修的 SLI 电池，和密封的阀门调节备用电源、电信、移动电源和手提式动力电池。这些电池要求做输送电流和结构元件的合金不含 Sb，如 Pb-Ca 合金。遗憾的是，铸造 Pb-Ca 合金的屈服强度和蠕变抗力明显地比铸造的 Pb-Sb 合金的差。

变形的 Pb-Ca-Sn 合金呈现了较高的力学性能，并提供了由变形带卷连续加工的可能性。变形的铅-钙合金中添加其它的合金化元素有可能提供一种材料，既有高的力学性能又能用来制作不需维修的电池。

当前，铅合金的研究集中在铸造和变形的 Pb-Ca-Sn-(x)合金的力学性能和抗腐蚀性能上。如果研究获得成功，将会出现优良的、重量轻的铅酸电池。

铅正在快速地成为一种单一行业的商品（铅酸电池）。铅要能经受得起来至轻的、高功率电池的挑战，必须提高电池用铅合金的力学性能。

2.7 参 考 文 献

Aballe, M., Redigor, J. T., Sistiaga, J. M., Torralba, M. (1972), *Z. Metallkde. 63*, 564.

Adeva, P., Caruana, G., Aballe, M., Torralba, M. (1980), *Pb80*. London: Lead Development Assn., p. 48.

ILZSG (1994), *Annual Statistics*, London: Internal Lead/Zinc Study Group.

ASTM (1993), *White Metal Bearing Alloys*, ASTM-B23-83. Philadelphia, PA: ASTM, Vol. 02.04, Sect. 2, 9.

Bagshaw, N. E. (1968), *Lead 68*. London: Lead Development Assn., p. 20.

Bagshaw, N. E. (1989), *J. Power Sources 12*, 113.

Bagshaw, N. E. (1991), *J. Power Sources 33*, 3.

Baker, I. (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 2633.

Barclay, J. B., Ling, F. W., Zeman, R. W. (1980), *Lead 80*, London: Lead Development Assn., p. 27.

Battery Council International (1993), *Report of Statistics Committee*, Annu. Mtg., Phoenix. Chicago: BCI, p. 15.

Bluth, M., Hanemann, H. (1937), *Z. Metallkde. 29*, 44.

Boehnke, R. W. (1991), *Recycling Lead and Zinc*, Rome, 1991. London: ILZSG, p. 1.

Borchers, H., Assmann, H. (1978), *Z. Metallkde. 69*, 43.

Borchers, H., Assmann, H. (1979), *Metall 33*, 936.

Borchers, H., Kainz, M. (1965), *Metall 19*, 103.

Borchers, H., Reuleaux, M. (1980), *Metall 32*, 811.

Borchers, H., Scharfenberger, W. (1966), *Metall 20*, 811.

Borchers, H., Scharfenberger, W., Henkel, S. (1975), *Z. Metallkde. 66*, 111.

Bouirden, L., Hilger, J. P., Hertz, J. (1991), *J. Power Sources 33*, 27.

Burbank, J. B. (1964), *J. Electrochem. Soc. 11*, 1112.

Caillerie, J. L., Hertz, J., Boulahrouf, A., Dirand, M., Hilger, J. P. (1986), *Lead 86*. London: Lead Development Assn., p. 57.

Caldwell, T. W., Sokolov, U. S. (1976), *J. Electrochem. Soc. 123*, 972.

Cole, E. R., Lee, A. Y. (1983), *J. Met. 8*, 42.

Dawson, J. L., Gillibrand, M. T., Wilkinson, J. (1970), at 7th Power Sources Symp., Brighton, U.K.

Dean, R. S., Ryjord (1930), *Met. Alloys 1*, 410.

Dean, R. S., Zickrick, L., Nix, F. C. (1926), *Trans. AIME 73*, 505.

Eby, D. J. (1990), in: *Lead–Zinc 90*. Warrendale, PA: TMS, p. 825.

Forest, H., Wilson, J. D. (1990), in: *Lead–Zinc 90*. Warrendale, PA: TMS, p. 971.

Giess, H. K. (1984), in: *Advances in Lead–Acid Batteries*: Pavlov, D., Bullock, K. (Eds.). Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 84-14, 241.

Gower, R. A. (1990), in: *Metals Handbook*, 10th ed., Metals Park, OH: ASM, p. 1233.

Greenwood, J. N., Cole, J. H. (1949), *Metallurgica 39*, 241.

Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*, New York: McGraw-Hill, p. 405, 1101, 1107.

Haring, H. E., Thomas, U. B. (1935), *Trans. Electrochem. Soc. 68*, 293.

Hertz, J., Fornasieri, C., Hilger, J. P., Notin, M. (1993), in: *Proc. Labat '93*, Varna, Bulgaria. Sofia, Bulgaria: Central Laboratory of Electrochemical Power Sources, p. 42.

Heubner, U., Sandig, H. (1971), *Lead 71*. London: Lead Development Assn., p. 29.

Heubner, U., Ueberschaer, A. (1974), *Lead 74*. London: Lead Development Assn., p. 59.

Heubner, U., Mueller, I., Ueberschaer, A. (1975), *Z. Metallkde. 66*, 73.

Kallup, B. E. (1986), *Lead 86*. London: Lead Development Assn., p. 68.

Kallup, B. E., Berndt, D. (1984), in: *Advances in Lead–Acid Batteries*: Pavlov, D., Bullock, K. (Eds.). Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 84-14, 241.

Kostic, N. M. (1982) at AIME Annu. Mtg., Dallas, TX, Febr. 1982.

Mao, G. W., Larson, J. G. (1968), *Metallurgica 3*, 236.

Mao, G. W., Larson, J. G., Rao, P. (1969), *J. Inst. Met. 97*, 343.

Myers, M., Van Handle, H., Dimartini, C. (1974), *J. Electrochem. Soc. 121*, 11.

Niragu, J. (1978), *The Biogeochemistry of Lead*. New York: Elsevier.

Olper, I. M. (1991), in: *Recycling Lead and Zinc*, Rome, 1991. London: ILZSG, p. 79.

Olper, I. M., Asano, B. (1989), in: *Primary and Secondary Lead Processing*. New York: Pergamon, p. 119.

OSHA (1978), *Occupational Exposure to Lead*, Appendix A 29CFR 1910.1025, U.S. Federal Register, Washington, D.C.

Pavlov, D. (1991), *J. Power Sources 33*, 221.

Pavlov, D. (1992), in: *Proc. 6th ILZRO, Lead Acid Battery Seminar*, Research Triangle Park, NC: ILZRO, p. 169.

Perkins, J., Pokorny, J. L., Coyle, M. T. (1976), *Report No. NPS-69PS76101*, Naval Research Laboratory, Washington D.C.

Piercy, R. C. (1976), at Fall Mtg. Electrochem. Soc., Las Vegas, October 1976.

Pierson, J., Weinlein, C., Wright, C. (1975), in: *Power Sources 5*. New York: Academic Press, p. 97.

Pike, K. N. (1990), *Lead–Zinc 90*. Warrendale, PA: TMS, p. 955.

Prengaman, R. D. (1976), at Fall Mtg. Electrochem. Soc., Las Vegas, NV, October 1976.

Prengaman, R. D. (1977 a), *Proc. IBMA*, Largo, FL, p. 121.

Prengaman, R. D. (1977 b), at Fall Mtg. Electrochem. Soc., Atlanta, GA, October 1977.

Prengaman, R. D. (1980), in: *Lead 80*. London: Lead Development Assn., p. 34.

Prengaman, R. D. (1983), in: *Lead 83*. London: Lead Development Assn., p. 69.
Prengaman, R. D. (1984 a), in: *Advances in Lead–Acid Batteries*. Pavlov, D., Bullock, K. (Eds.). Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 84-14, p. 201.
Prengaman, R. D. (1984 b), in: *Anodes for Electrowinning*: James, S. (Ed.). Warrendale, PA: TMS, p. 49.
Prengaman, R. D. (1987), *CU 87*, Cooper, W., Lagos, G. E., Ugarte, G. (Eds.). Santiago: University of Chile, Vol. 3, p. 387.
Prengaman, R. D. (1989), in: *Proc. 3rd Int. Lead–Acid Battery Seminar*. Research Triangle Park, NC: ILZRO, p. 1.
Prengaman, R. D. (1991 a), in: *Recycling Lead and Zinc*, Rome. London: ILZSG, p. 437.
Prengaman, R. D. (1991 b), *J. Power Sources 33*, 13.
Prengaman, R. D. (1992 a), *Batteries Int. 13*, 24.
Prengaman, R. D. (1992 b), *Batteries Int. 10*, 52.
Prengaman, R. D. (1993), *J. Power Sources 42*, 25.
Prengaman, R. D., McDonald, H. (1990), in: *Lead and Zinc 90*: Mackey, T., Prengaman, R. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, p. 1045.
Rose, M. V., Young, J. A. (1974), *Lead 74*. London: Lead Development Assn., p. 37.
Ruetschi, P., Cahan, B. D. (1975), *J. Electrochem. Soc. 104*, 406.
Rutter, M., Jones, R. R. (1983), *Lead vs. Health Sources and Effects of Low Level Lead Exposure*. New York: Wiley.
Scharfenberger, W., Henkel, S. (1973), *Z. Metallkde. 64*, 478.
Schuhmacher, E. E., Bouton, G. M. (1930), *Met. Alloys 1*, 405.
Schuhmacher, E. E., Phipps, G. S. (1935), *Trans. Electrochem. Soc. 68*, 309.
Seith, W., Laird, J. G. (1932), *Z. Metallkde. 24*, 193.
Serracane, C. (1991), in: *Recycling Lead and Zinc*, Rome. London: ILZSG, p. 91.
Simon, A. C. (1965), *Batteries 2*. New York: Pergamon.
Smith, J. W. (1979), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 9th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 511.
Taiton, U. C. (1928), *Eng. Min. J. 1*, 9.
Townsend, A. B. (1960), *AEC Research and Development Report, Y-1307 Metallurgy and Ceramics*, Union Carbide Contract W7405 Eng., p. 26.
Tu, K. N. (1972), *Met. Trans. 3*, 2769.
Tu, K. N., Turnbull, D. (1967), *Acta Metall. 15*, 1317.
Tu, K. N., Turnbull, D. (1969), *Acta Metall. 17*, 1263.
U.S. Bureau of Mines (1964, 1993), *Mineral Industry Survey*, U.S. Dept. of Interior, Washington, DC.
Vinal, G. W. (1955), *Storage Batteries*, 4th ed. New York: Wiley.
Wade, E. J. (1902), *Secondary Batteries*. London: The Electrician Printing & Publishing Co.
White, J. W. R., Rogers, R. (1974), *Lead 74*. London: Lead Development Assn., p. 67.
Willingantz, E. (1972), *Telephony 12*, 17.
Worchester, A. W., O'Reilly, J. T. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 543.
Young, J. A., Barclay, J. B. (1973), *85th Annu. Mtg., BCI Conf. Proc.* Chicago: BCI.
Zintl, E., Neumayr, S. (1933), *Z. Electrochem. 39*, 86.

一般阅读资料

Hoffmann, W. (1970), *Lead and Lead Alloys*. New York: Springer.
Kuhn, A. T. (1979), *The Electrochemistry of Lead*. New York: Academic Press.
Prengaman, R. D. (1990), *"Recycling of Lead"*, in: *Metals Handbook*, Vol. 2; 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 1221.
Smith, J. W. (1979), *"Corrosion Resistance of Lead"*, in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 9th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 511.
Vinal, G. W. (1955), *Storage Batteries*, 4th ed. New York: Wiley.
Worchester, A. W., O'Reilly, J. T. (1990), *"Lead and Lead Alloys"*, in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 543.

3 锌

Dimitri Coutsouradis and Gisèle Walmag
Centre de Recherches Métallurgiques (C. R. M.), Liège, Belgium
(蒋次雪 译)

目 录

符号与缩语表

a	晶格参数
c	晶格参数
m	应变速率敏感性
n	应变敏感性
T_m	锌的熔化温度,K
α	面心立方富铝相
Γ	金属间化合物 Fe_3Zn_{10}
δ	金属间化合物 $FeZn_{10}$
ε	金属间化合物 $CuZn_4$
ζ	金属间化合物 $FeZn_{13}$
η	纯锌相
DDR	不连续动态再结晶
DRR	动态转动再结晶
DRV	动态回复
DRX	动态再结晶
EAF	电弧炉
f.c.c.	面心立方的
h.c.p.	密排六方的
IACS	国际退火铜标准
RT	室温
SEM	扫描电子显微镜
SFE	堆垛层错能
TEM	透射电子显微镜

3.1 前　言

1990 年锌的世界消耗量为 700 万吨。与其相比，铝、铜和铅的消耗量分别为 1790 万 t、1080 万 t和 900 万 t(1991 年的统计数字)。1980—1990 年间，锌的消耗量实际以 2.2%增长，而其它有色金属铝、铜和铅的增长速度分别为 2.1%，1.6%和 1.5%。20 世纪 80 年代期间，铜和铅似乎为更老化的金属(Masson，1991)。

3.1.1 主要应用范围

通常根据产品叙述锌的应用。1990 年某些工业化国家的主要产品的耗损量见表 3-1。

镀锌所消耗的锌量占了锌应用的最大部分，约为总消耗量的 50%。在此领域内，成品镀锌和连续镀锌大约相等。

表 3-1　1990 年德、法、英、意、日及美六个工业化国家锌应用的主要产品范围
(1980—1990，1991 金属统计资料)

产品范围	t	百分比
黄铜	643 416	19.09
热浸镀锌总量[a]	1 556 396	46.18
半成品(板…)	192 900	5.72
锌的氧化物及化合物	228 693	6.79
铸造合金	591 908	17.56
其它	156 831	4.65
总计	3 370 144	100.00

a. 板、成品、管、丝，前两种最重要。

铸造合金是锌应用的第二大领域，约占锌消耗量的 17.5%。这包括原有的压铸锌合金，尽管最近几年，有些新合金已作为重大铸件应用。

变形合金约占锌消耗量的 6%，主要包括槽板、屋面板和其它建筑用板，它在某些国家应用很广泛，尤其在欧洲。变形合金的其它应用包括蓄电池槽板，而在有些国家还做硬币板。锌板一种有意义的用途(虽然用量小)是专门为汽车工业加工保险丝。已经研究出了除轧制以外的形变工艺生产的变形合金，并开发出了做这种用途的特殊合金，但没达到任何工业价值。

用金属喷涂法，锌丝和锌合金丝已广泛用于钢结构的腐蚀防护。锌粉是一种重要的化学反应物质，主要用于锌工业，少量用于其它工业，还用做涂料。

在锌化合物中，氧化锌在橡胶工业中得到了广泛的应用，而在涂料和其它工业中用得较少。

本章主要叙述镀锌，铸造合金和变形合金。锌作为铜(黄铜)或铝合金的合金化元素将在本卷其它章中叙述。在黄铜中锌占组成该合金金属的 19%。

3.1.2 关于应用的技术要求

• p.94 •

无论什么领域，锌的应用是根据其技术特性确定的，当然也有经济原因。从技术角度看，究竟是使用锌、锌合金还是锌的化合物，应根据各个产品的性能来决定。锌与应用有关的性能主要可分为物理性能、化学性能、电化学性能和合金化特性。

3.1.2.1 物理性能

元素锌的物理性能列于表 3-2。其中有些性能是与以后讨论的锌的应用有关的。

锌的低熔点(420℃)、低熔化热和适中的热容量使得锌作为热室压铸工艺中铸造合金(见下文)。在热浸镀中,锌的重要价值是利用锌的低熔点。另外,低的熔化温度有不利的一面,因为它对高温力学性能有影响。

热膨胀系数和各向异性对屋面板和槽板的使用有影响。合适的电阻和熔点是用做熔断保险所需要的性能。良好的导热率对制造需加热的工件如铸件是有意义的。

锌的可成形性是具有 c/a 比高的六方金属的特例。它特别适用于低温形变。锌的高温成形性在任何需要成形的情况下都很好,即热轧锌板。

表 3-2 锌的物理性能(ASM,1990)

性能	单位	数量
晶体结构		密排六方的
晶格参数	nm	$a=0.26648$ $c=0.4947$ $c/a=1.856$
原子重量		65.38
密度(25℃)	g/cm^3	7.133
熔点	℃	419.58
沸点	℃	906
凝固时的体积收缩率	%	4.7
平均比热(100—200℃)	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	0.417
热导率(25℃)	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	113
线热膨胀(单晶,0—100℃)	K^{-1}	沿 a 轴:15×10^{-6} 沿 c 轴:61.5×10^{-6}
线热膨胀(多晶固体 0—250℃)	K^{-1}	39.7×10^{-6}(取决于组织)
熔化潜热	kJ/kg	100.9
蒸发潜热	MJ/kg	1.782
导电率	%IACS	28.27
电阻率(多晶固体,20℃)	$n \cdot \Omega m$	59.16
弹性模量(20℃)(非真弹性特征)	GPa	70—140

3.1.2.2 电化学性能和化学性能

锌在电化学电位序中的位置表明,用锌镀层保护钢是牺牲保护(见本丛书第 15 卷第 11 章)。

• p. 95 •

不管它的高电负性水平,锌有优良的抗腐蚀性,由于在大气中形成完全不溶性的腐蚀产物,为进一步腐蚀提供保护(Christman 等,1986)。

锌的这些性能是保护钢及建筑工业板应用的基础,也是开发铸造合金的重要依据。

3.1.2.3 合金化特性

由于锌的晶体结构和电子排列的原因,大部分元素在固相锌中的溶解度很低。所以固溶强化也有限。周知的没有元素与其形成填隙式固溶体。另一方面,锌无同素异形转变,也不存在由它导致的强化机理(例如,马氏体转变)。除 Zn-Al 系之外,没有其它可溶性元素,像在铝或镍合金中那样,提供共格的强化沉淀物。锌合金主要靠固溶强化,晶粒尺寸和中间相强化。

考虑到 Zn-Al 合金用做铸件和镀层,Zn-Cu 合金用做板和铸件,所以 Zn-Al(图 3-1)

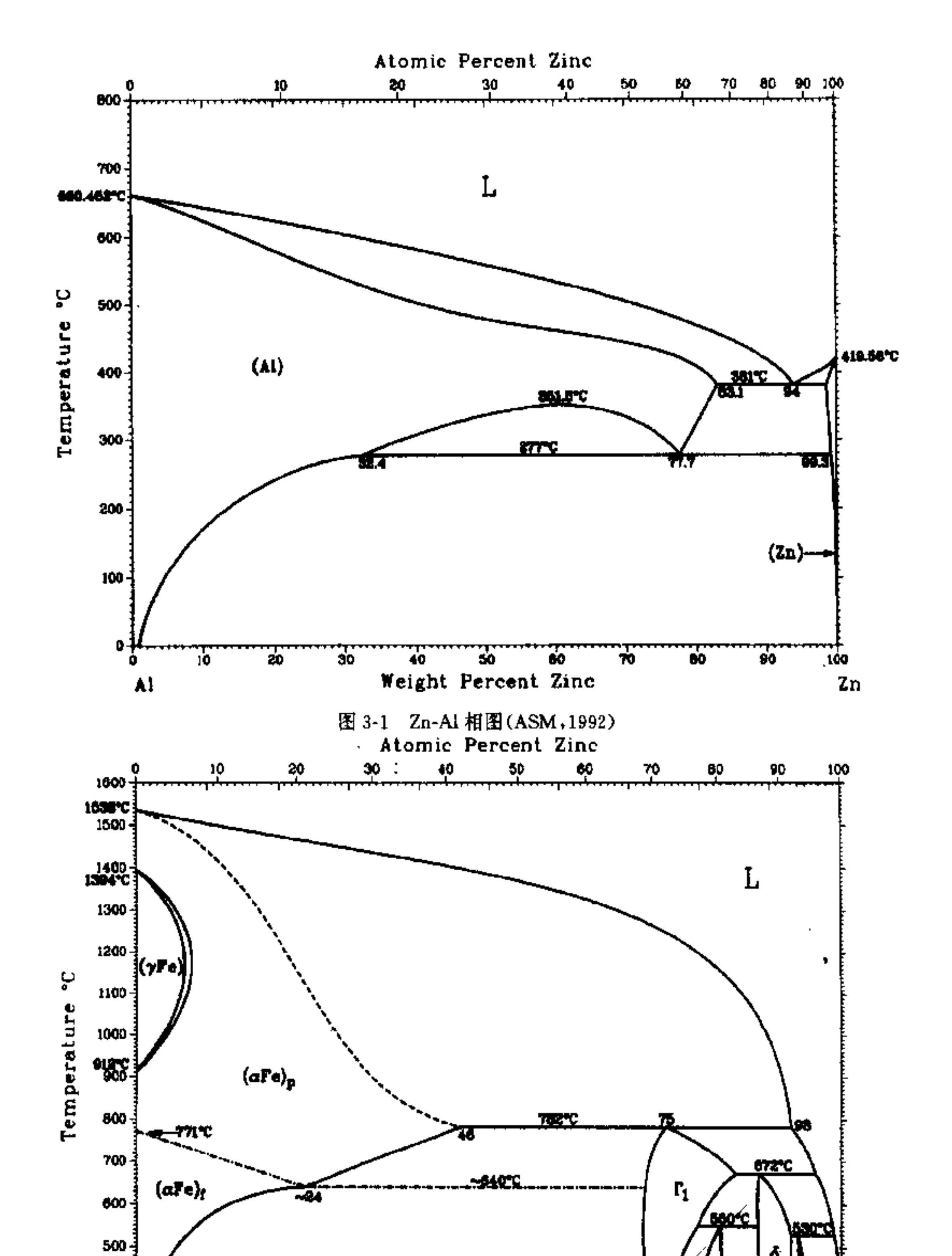


图 3-1　Zn-Al 相图(ASM,1992)

图 3-2　Zn-Fe 系相图(ASM,1992)

和 Zn-Cu 二元相图(ASM,1992)都很重要。

在许多系中,锌呈现出在固态下有有限溶解度的共晶反应。在这些系中,Fe-Zn 系(如图 3-2)主要是与热浸镀合金有关的,而 Zn-Ti 系对板材合金是重要的。

• p. 96 •

3.2 镀锌合金

3.2.1 用锌涂层保护钢

在许多应用中,特别是结构、运输和农业领域内,钢没提供足够的抗蚀性能,因而需要保护。对钢而言,锌是一种很成功的涂层,其原因如下:

• 锌提供牺牲性保护。

• 锌的抗蚀性比铁高得多。通过许多地区长时间暴露所提供的数据,表明锌的腐蚀速度比铁低 350 倍。通常认为,锌的腐蚀速度至少比铁低 35 倍。锌或纯锌镀层在下同环境中的腐蚀速度(μm/年)标准如下:乡村为 1.5;都市为 4—5;工业为 5—10;海洋为 2 (Christman 等,1986)。

• 热浸渍,电镀,蒸汽沉积,喷镀金属,机械镀是用锌涂敷钢的几种有效方法。这里只考虑热浸镀。

3.2.2 热浸镀锌工艺

3.2.2.1 产品的热镀锌工艺(间歇镀锌)

先把零件系到合适的支架上,然后依次作如下处理:去油,酸洗,精炼,浸入熔融锌中(Porter,1991)。

• p. 97 •

第一步是为了清洁表面,以保证钢和锌之间的最佳反应条件。浸入过程中,钢表面被液态金属浸湿以后,锌和铁之间发生反应。温度低于 490℃时,反应速率呈抛物线性的,在 490—520℃之间,变为线性关系;大约高于 530℃时,又变为抛物线性的。作为温度函数的反应速率的差异,是由于 Fe-Zn 系金属间化合物本性的变化所致。Horstmann 曾叙述过 Fe-Zn 反应(1978)。

在正常镀锌温度时(460℃),从钢表面开始,镀锌层依次由如下的金属间化合物组成:Γ,δ 和 ζ,覆以 η 锌相层。图 3-3 为典型镀锌层的显微组织(European Zinc Producers,1981)。

对间歇热浸镀锌而言,镀锌层厚度范围从小零件短时间浸渍的 40μm 到大零件浸渍几分钟的 80μm。

钢成分(Si 和 P 含量)对 Fe-Zn 反应速率有影响是间歇镀锌过程一个主要特点。图 3-4 展示了所谓的 Sandelin 效应,大约含 0.1%* Si 会导致过厚的镀锌层(Sandelin,1940),

*正文和表中的所有成分,除另外指明以外,都是以 wt%标出的。

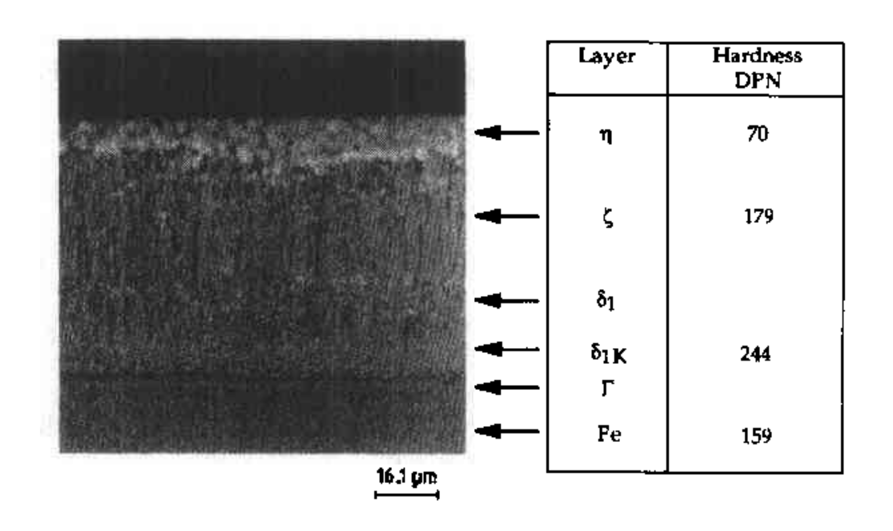


图 3-3　热浸镀锌层显微组织：SEM，DPN：菱形锥数字等于 Vickers 硬度
(European Zinc Producers，1981)

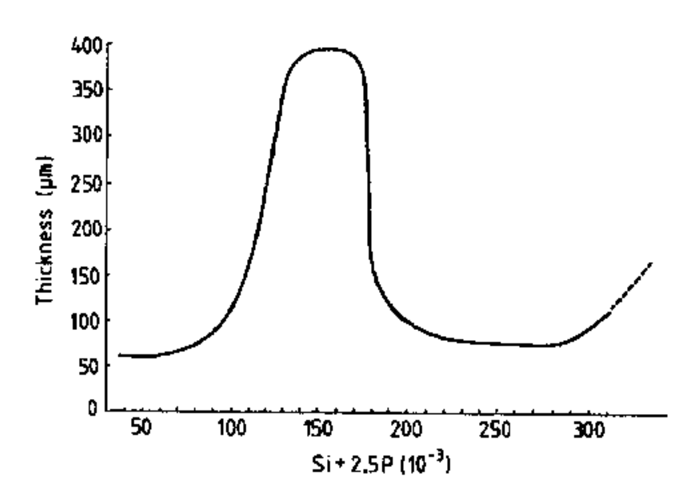


图 3-4　涂层厚度与 Si+2.5P 含量曲线，它表明 Si 和 P 对
Fe-Zn 反应的影响(Leroy 等，1976)

参数 Si＋2.5P 的作用实际上是相同的(Leroy 等，1976)。反应速率过大，有时也会产生很脆的厚镀层。硅的作用已经进行了多方面的研究。在 Sandelin 型钢中，表明出现钢的强烈反应率是由于镀层中 Fe-Si 粒子的沉淀所致(Pelerin 等，1985)。

3.2.2.2　连续热浸镀锌工艺

连续镀锌工艺的主要步骤是加热，退火，冷却，在还原性气氛(N_2-H_2)下浸入锌浴中，从浴中移出，并用气体擦去多余的锌。

• p. 98 •

有些工厂，擦净的薄板用感应炉或气体火焰炉再加热，使游离锌转变成 Fe-Zn 金属间化合物(镀锌层扩散处理)。用这种方法获得的 Fe-Zn 镀层，因为它具有优良的点焊性能和着色性能而受到高度评价。

在连续薄板镀锌中，锌浴中的浸渍时间短(几秒)，因此金属间化合物厚度小，镀层厚度也薄(通常小于 20μm)。气体擦洗控制镀层中 η 相(固态锌)的厚度。通常厚的金属间化合物层的出现会伴随产生镀层的脆性。因为大部分镀锌板要承受制作中的变形，确保镀层有良好的延性是很重要的，它意味着金属间化合物必须尽可能的薄。除浴的组成(见下文)以外，温度和浸渍时间是控制金属间化合物层厚度的主要参数。

3.2.2.3 产品镀锌用的锌合金

Zn-1Pb 合金是广泛用做镀浴的合金。铅不溶于固态锌。在该合金凝固期间，液态铅粒子被固态锌包围，当温度降至 318℃以下时，这些呈球形的粒子固化。当铅的总含量约超过 0.1%时，凝固的镀层产生特有的亮晶晶的金属片组织。亮晶晶的金属片是由大量表面晶粒组成的，其中一些光亮，一些暗淡。具有有限溶解度的溶质形成的合金呈现了树枝状的凝固模式，形成了亮晶晶的金属片组织(Krepski，1980)，由于镀锌层的这种特征，倍受用户欢迎。

凭实际经验，据报道铅能减小浴的表面张力(Krepski，1980)，从而改善钢零件的润湿性。镀锌锅底部的铅层还有助于除去溶渣(Fe-Zn 金属间化合物)。

为了改善镀层亮度，锌浴中可加小量铝(最大 0.007%)。若加更多的铝，它将与溶剂反应，使表面缺陷增加。

• p. 99 •

在锌浴中不有意地添加其它元素。然而，取决于所用原材料，其中可能存在少量(0.001%—0.01%)其它元素，如锡、镉和锑。锡是为了提高亮晶晶的金属片和增加亮度。锑也是为了提高亮晶晶的金属片。而镉以最低限度的残余元素存在时，无明显影响。

为解决 Sandelin 峰值问题，特研制了 Polygalva 合金(Dreulle，1979；Pélerin，1983)(0.04%Al-0.007%Mg-0.03%Sn-0.3%Pb)。加铝是为了降低 Fe-Zn 反应速度，而加入锡和镁可改善润湿性，从而改善镀层外表。

在 Technigalva 浴(0.04%Ni-Pb)中，镍是活性元素。镍可减小 Sandelin 峰值时的镀层厚度，对高硅钢反应速率没影响，但可减小无硅钢镀层的厚度(Sokolowski，1988)。

3.2.2.4 连续热浸镀锌的锌浴及锌合金浴

Zn-Al 系所有合金均可用于热浸镀锌。0.15%—0.25%Al 的低铝合金，在不加任何其它元素时(然而，铁必然是饱和值)，可用做汽车工业需要的无亮晶晶金属片镀层(Meuthen，1989)。加铅(0.1%和更高)的类似浴一直用来生产倍受用户欢迎的亮晶晶金属片镀层。

在这些镀层中铝的作用很重要。低含量的铝能抑制金属间化合物生长，从而保证镀层尽可能具有好的延性。实际的抑制机理相当复杂。它取决于反应期间形成的 Fe-Zn-Al 三元相。已经观察到，在反应最初阶段，在 Zn-Fe 界面上形成了 Fe_2Al_5 金属间化合物相，它降低了形成 Fe-Zn 金属间化合物层的扩散速度。薄的(或不太薄)金属间化合物层由所熟知的 Γ,δ 和 ζ 相组成。连续镀锌中 Zn(Al)-Fe 反应的特征取决于条件，温度和接触时间等，同时也取决于钢的成分(Hisamatsu，1989)。

铝对仍保留在钢表面的氧化物起"还原"剂作用。实际表明,随着铝含量达到一定值,浴的润湿性随铝含量的增加而增强。而铝含量更高(约为1%以上)时,由于表面张力和流动性的影响,浴的润湿性减小(Renaux 和 Silvestre,1988)。

当镀锌层扩散处理反应产生浸入相时,根据动力学,不需要高含量的铝。如果浴中铝含量减小到 0.1%或更少,镀锌层扩散处理反应更容易,但以牺牲镀层的坚固性为代价(粉末化)。镀锌层扩散处理是通过锌层向 δ、ζ 和 Γ 金属间化合物扩散过程的转变,其相对比例和显微组织是对镀层性能起主要作用的因素。已经投入大量工作专门从事镀锌层扩散处理反应动力学和控制的研究(Lamberigts 等,1992)。

使用更高的铝含量主要是为了提高镀层的抗蚀性。这种更高的铝含量首先是 5%共晶值(Galfan 和 Superzinc),其次是 34.5Zn-1.5Si-Al 浴(Galvalume 等)。

• p.100 •

1982 年第一次推荐 Galfan 合金,除含 5%Al 外,还加入小量稀土金属,以改善合金的润湿性(Coutsouradis 等,1984;Coutsouradis 和 Ayoub,1989)。为改善 Zn-4%Al 合金的着色性能,要求超级锌含有镁添加剂。Galfan 镀层的特征是实际上无任何金属间化合物层,这一特性与合金有形变的特性一起提供了一种最好的延性的镀层。实际已证明,这种合金适合做随后绕圈的镀层(Schwarz 等,1992)。

1964 年推荐的 55%Al-Zn 镀层,为抑制 Fe-Zn 反应也含有 1.5% Si。这种涂层的主要特点是具有优良的抗蚀性,这是源于高铝含量,并由于锌的存在兼有牺牲保护。这种镀层已得到公认,尤其在建筑应用方面(Kriner 和 Niederstein,1991)。

3.3 铸造合金

锌合金广泛用做铸件,根据其成分和铸造工艺可分成两类。

第一类合金是 Zn-4%Al 合金,60 年代以前第一次使用,并在热室压铸机中铸造。第二类是含铝量为 8%,12%和 27%的最新开发的合金,它也能重力铸造。表 3-3 列出了这些合金的标称成分。

表 3-3 铸造合金的标称成分(%)(Porter,1991)

合金	Al	Cu	Mg	密度,g/cm³
2	3.5—4.3	2.5—3.5	0.02—0.06	6.6
3	3.5—4.3	0.25 max.	0.02—0.06	6.6
5	3.5—4.3	0.5—1.25	0.03—0.08	6.7
7	3.5—4.3	<0.25/0.012Ni	0.005	6.7
ZA-8	8—8.8	0.8—1.3	0.015—0.03	6.3
ZA-12	10.5—11.5	0.5—1.2	0.015—0.03	6.0
ZA-27	25—28	2.0—2.5	0.01—0.02	5.0
ILZRO 14	0.02	1.25	0.13Ti	7.1
ILZRO 16		1.25	0.27Ti/0.2Cr	7.1

3.3.1 压力铸造合金

3.3.1.1 压力铸造工艺

实际上活塞长期浸入熔融金属中是热室压铸工艺的特点。最近10年间,压模设计技术和造型已有很大发展(Porter,1991;Ogier,1993;Spittle和Brown,1993)。薄壁压铸技术由于可减小重量,能使锌合金成功地抵抗塑料的袭击(Radtke,1972)。

·p.101·

热室压铸机中用的合金要求工具钢在液态金属中的腐蚀速度低。含4%—8%Al的大部分锌合金,铝的存在使熔化温度降低,导致工具腐蚀速度很慢。铝含量更高的ZA-12和ZA-27合金,熔化温度很高,引起工具腐蚀。另一方面,ILZRO14和ILZRO16合金由于不含铝,也腐蚀工具,所以必须在冷室机中铸造。在此机中熔融金属保留在隔离的容器中,然后输送到活塞供注入用。铝对工具钢腐蚀速度的有益作用,是由于形成稳定的Fe_2Al_5或$FeAl_3$(Galver-Soza等,1984)。

3.3.1.2 成分,显微组织,性能

除ILZRO14/16合金外,所有铸造锌合金都建立在Zn-Al或Zn-Al-Cu系基础上。在铸造锌合金的研究中早已发现,铝与一定比例的锌熔合能明显改善流动性,细化铸造的晶粒结构并因此提高力学性能。

Zn-Al平衡图(图3-1)显示了在5%Al处熔点为382℃的二元共晶。亚共晶合金的凝固组织是初生的富锌相η被$\eta+\alpha$(富Al相)共晶包围,而在过共晶合金中首先形成α相。275℃时,共析分解导致富锌的η和富铝的α相形成。

由于迅速冷却,压铸件的显微组织通常是亚稳态的,它们中有的在一个月或几年内还发生组织变化。例如,Zn-27%Al合金中的时效反应包括复杂的沉淀和转化现象(Lecomte-Beckers等,1989)。

大约1940年(Burkhardt,1940)所确定的亚共晶合金成分是兼顾了各种性能的结果,主要是强度、延性、抗冲击、老化敏感性、晶间腐蚀倾向和流动性。

铜存在于固溶体中的η相内,并抑制固态η的分解。冷却时铜在η相中的固态溶解度减小,并使ϵ相沉淀。

为了提高Zn-Al合金的强度、抑制晶间腐蚀和η转变,在大部分铸造锌合金中,镁作为一种合金化元素加入,其加入量为0.03%—0.06%Mg。更高的镁含量会导致较低的冲击强度,且由于存在三元(Zn,Al,Mg)低熔点共晶而产生热裂。

已研究了几种添加元素:Cr,Li和Mg对铸造合金蠕变强度的影响(Walmag等,1987)。Li和Mg加到ZA8后,结果开发出了ZATEC热室压铸合金(Barnhurst,1992,1993),由于金属间化合物相弥散硬化作用提高了蠕变强度。

3.3.1.3 杂质

·p.102·

锌中的有害杂质,不是通过合金元素带入的,就是由Pb,Sn,Cd,In和Tl的污染导入

的。这些元素对含铝合金的抗晶间腐蚀性能有不良影响。有害杂质的作用是以富杂质膜在晶界沉淀，导致形成相对于基体为阳极的面积（Niessen 和 Wineguard，1966）。如上所述，加 Mg 和 Cu 可减少晶间腐蚀倾向。

3.3.1.4 力学性能

抗拉强度随 Al 和 Cu 含量的增加而增加，但随温度增加而减小，导致在 150℃的临界差（图 3 5）。

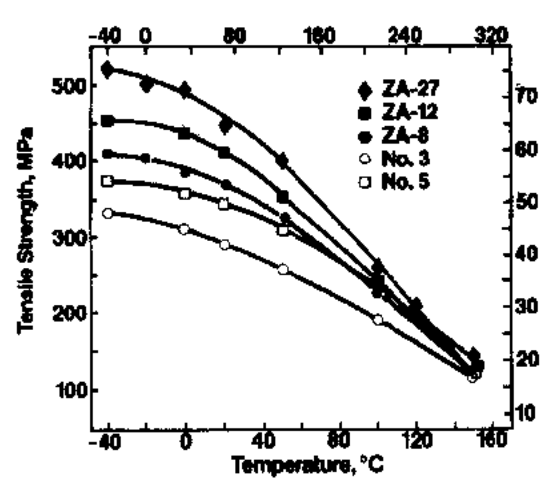


图 3-5 温度和成分对压铸合金抗拉强度的影响（Goodwin 和 Ponikvar，1989）

亚共晶合金和 ZA-8 的新近研究表明，强度明显取决于铸件厚度：越薄的铸件强度越高，如图 3-6 所示（Walmag 等，1991；Goodwin 等，1993）。室温和 80℃时均可看到这种影响。铸造参数也影响抗拉强度。增加金属进入“压模”的速度或降低压模温度均伴随着强度增加，但实际上比铸件厚度所引起的变化小。

3.3.2 重力铸造

3.3.2.1 物理性能和力学性能

过共晶 Zn-Al 合金最初是为重力铸造研制的即砂模铸造和永久模铸造（Gervais

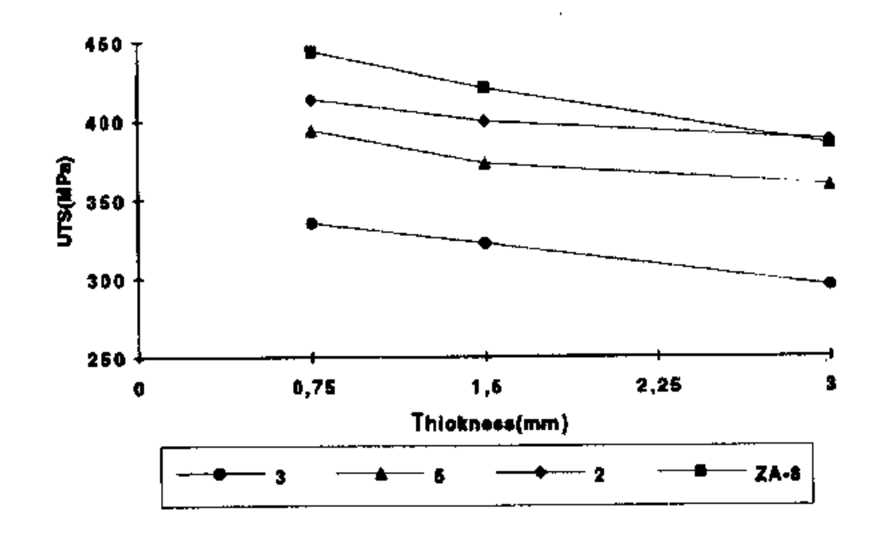


图 3-6 厚度对压铸合金强度的影响（Walmag 等，1991；Goodwin 等，1993）

等，1985）。压力铸造和重力铸造两者成分相同（表 3-3）。合金的凝固范围随 Al 含量的增加而增加，从 29℃（ZA8）到 45℃（ZA12）直到 108℃（ZA27）。尽管它们的尺寸和形状不同，而显微组织的相组成是相同的，因此，ZA-8，ZA-12 和 ZA-27 的力学性能与铸造工艺有非常重要的关系（图 3-7）。

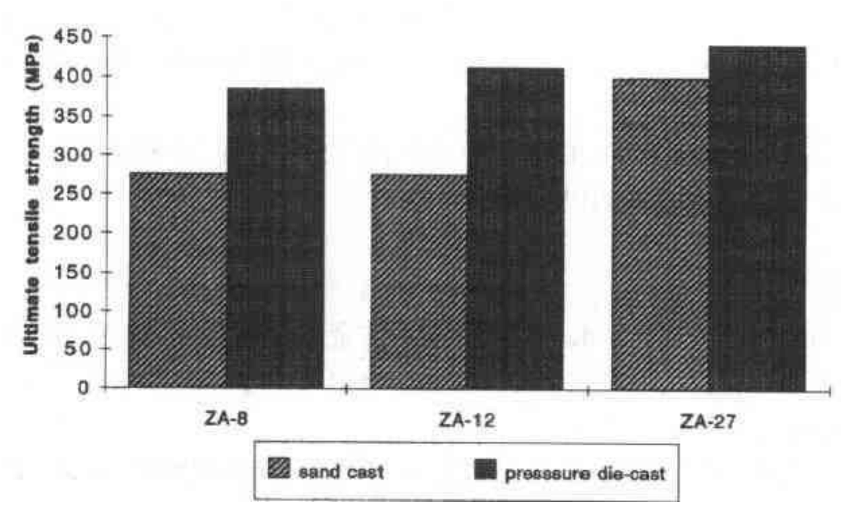


图 3-7 铸造工艺对 ZA-8,ZA-12 和 ZA-27 合金强度的影响
(资料来自 Goodwin 和 Ponikvar,1989)

ZA-27 合金的显微组织,尤其是晶粒尺寸取决于冷却速度,进而影响了力学性能:当晶粒尺寸减小时强度和延性增加。合金化元素如钛和硼有细化晶粒的作用(Skenazi 等,1983),因而可改善砂模或永久模铸造的 ZA-27 的延性。钛和硼的作用可解释为,一部分是细化显微组织,另一部分主要是共析分解中的变质作用(Lamberigts 等,1985)。

ZA 合金的特点是密度较低,这一特性使得这类合金对重量要求是主要参数的应用部门有重要意义。ZA 合金的热膨胀性比铝合金、铜合金和铸铁稍高,但热导率和电导率比大部分铝合金适宜,甚至超过有些铜合金。

ZA 合金的极限抗拉强度比最广泛应用的非铁合金高,且等于甚至超过许多铸铁。此外,当温度增加时,它们保持较高的强度。在 100℃时,ZA-27 合金的极限抗拉强度仍然高于铝、铜和铁的重力铸造合金。

ZA 合金室温时效不影响其强度,而 95℃时效强度稍有下降。

3.3.2.2 耐磨性能

ZA-12 和 ZA-27 砂模、硬模或永久模铸造为做轴承合金提供了有意义的性能。它们的高压缩强度和硬度与多相的显微组织有关,也是具有良好承载性能的原因(Barnhurst,1990a)。然而与青铜相比,由于随温度升高发生更高速软化使其应用受到限制(Kingsbury,1992)。

3.4 变形合金

3.4.1 锌的塑性变形,回复和再结晶

· p. 104 ·

锌和锌合金的塑性变形和热诱发的软化,对工业合金的工作特性很重要,当然,对用塑性变形的方法成型也很重要。本丛书第 6 卷(材料的塑性变形和断裂)和第 15 卷(金属和合金的加工)将论述一般的和基本的缩影。本节将概述有关锌的资料。

与其它六边形金属一道，还广泛研究了锌单晶的塑性变形。讲到其它六边形金属，锌的变形是通过(Michel，1979；Wegria，1985；Mcqueen 和 Bourell，1988；Partridge，1967；Jaoul，1965)：

- 沿基本面(0001)⟨11$\bar{2}$0⟩，沿棱柱面(10$\bar{1}$0)⟨11$\bar{2}$0⟩，沿第一阶棱锥面{10$\bar{1}$0}⟨11$\bar{2}$0⟩和第二阶棱锥面{11$\bar{2}$2}⟨1123⟩滑移；
- 孪生；
- 扭折。

沿基本面滑移是高 c/a 比(1.856)的密排六方金属的主要形变模式。滑移面数目小解释了锌的高孪生倾向。高堆垛层错能(300erg/cm^2；Partridge，1967)有利于沿第二阶棱锥面滑移(Dupouy 和 Poirier，1968)。

对锌的多晶体，形变主要沿基本面发生。其它机制可能发生要取决于应力条件及温度等：沿棱锥面滑移，孪生或晶间蠕变。后者对变形提供的主要贡献是，形变至少要在锌的延性-脆性转变温度以上进行，即 $0.35T_m$ 以上(−44℃)(Jaoul，1965；Jacquerie，1966)。

根据三种活化能的高低，已叙述了锌或有关软化的锌合金的形变机理。纯锌在温度高于 $0.7—0.8T_m$ 的蠕变试验表明，160kJ/mol 的激活能与动态再结晶和出现棱柱形滑移有关(Mcqueen 和 Bourell，1988)。在低于 $0.6—0.8T_m$ 温度下，测定的激活能为 93kJ/mol，与锌的自扩散激活能(97kJ/mol)十分接近。对于多晶 Zn-Ag 合金在 $0.6T_m$ 以上的蠕变(Davies 和 Williams，1975)和 Cosse 等(1980)在轧制 Zn-Cu-Ti 合金中及压铸的 Zn-Al-Cu 合金中都发现了同一数量级的激活能。上述研究已报道了在温度低于 $0.6T_m$ 和相当高的应变速度时，由 Cosse 等(1980)研究的合金的激活能约为 54—60kJ/mol，它与锌在晶界上的扩散激活能相当(60kJ/mol；Wajda，1954)。

由于相关的低熔化温度和高 c/a 比，锌在相当低的温度下再结晶。对纯金属，能在室温下消除形变位错。$0.25T_m$ 以上(锌为−100℃)发生动态回复(DRV)。高于 $0.5T_m$(73℃)回复也受扩散机制控制。

锌的堆垛层错能影响其软化特性。高的堆垛层错能表明，位错不能分解，而容易通过攀移重新排列(见本丛书 15 卷 9.3 节)。

• p.105 •

虽然 DRV 可能是纯锌的主要软化机制，也曾报道过 100—300℃范围内的动态转动再结晶(DRR)(Humphreys，1981)。DRR 是由于非基面滑移困难，引起晶界区域晶格旋转。高堆垛层错能的金属如铝和锌只出现 DRR，而低堆垛层错能的金属显示不连续动态再结晶(DDR)。

与以上情况一致，发现纯锌在挤压中恰于 $0.6T_m$ 以上发生动力学再结晶，面蠕变时的动力学再结晶在$(0.7—0.8)T_m$ 以上发生。在扭转中，纯锌在 $0.6T_m$ 和 $0.9T_m$ 之间有显著的动态再结晶(DRX)(Mcqueen 和 Bourell，1988)。

对于固溶体锌合金(Zn-0.19%Cu-0.5%Cd-0.01%Mg)，报道了在挤压时，DRX 在 $0.7T_m$ 以上发生，这说明了固溶体中的合金化元素对再结晶温度的影响(Mcqueen 和 Bourell，1988)。

细晶粒的锌合金也显示了高应变的超塑性特点和高应变速率敏感性。认为边界扩散和滑移是这种特性的控制因素(Alden，1975)。已研究过了许多锌合金，例如 Zn-0.2%Al

或 Zn-22%Al 的超塑性特点。Mukherjee 在本丛书第 6 卷中更广泛地描述了一些金属的超塑性特性。

3.4.2 合金

20 世纪 40 年代 New Jersey 锌协会的研究，发现了合金中加入钛的影响，而引入了主要的轧制合金(Anderson 等，1944)。

表 3-4 列出了轧制锌合金的成分。

表 3-4 轧制变形的锌合金(Goodwin 和 Ponikvar，1989)

成分	应用
纯锌	深拉五金，网眼钢板；
Zn-08%Cu	建筑结构材料，深拉五金，硬币；
Zn-0.2%Cu-0.1%Ti	屋面，槽，下水管，建筑结构材料，深拉五金，号码牌，太阳能收集器；
Zn-0.07%Pb-0.05%Cd	建筑结构材料，干电池盒，深拉五金，号码牌，电子元件；
Zn-22%Al-0.5%Cu-0.01%Mg	成型的构件如打字机铸件，计算机操作盘及外罩；
Zn-0.1%Al-0.06%Mg	光刻板。

钛诱发了共晶相 Zn-$TiZn_{15}$的形成。它对固溶强化或再结晶温度没多大影响，但弥散的 $TiZn_{15}$是晶体生长的强大障碍，因此，产生了晶界强化和增加蠕变强度，对蠕变的影响是明显的(Rennhack 和 Conrad，1966a)。在铸造条件下，钛有强烈的组织精炼作用(Leone 等，1975)，这是熔体中钛与锌和氧反应形成了 Zn_2TiO_4 粒子，使锌在此粒子上形核的结果。其它元素如 Mg、Ni 或 Cr 与锌形成共晶，导致金属间化合物相粒子的一种增强弥散，从而改善了蠕变强度(Pelzel，1973)。

• p. 106 •

铜含量达到 1%，像镉一样，可提供固溶强化并提高再结晶温度(Farge 和 Williams，1965)。对于含铜量在 2%以上的合金，通过更多的固溶强化和 ε 相析出而进一步提高强度(Pelzel 和 Paschen，1962)。

在二元 Zn-Mg 系中，镁可提高再结晶温度(Farge 和 Williams，1965)，镁含量在 0.001%—0.0045%范围提供了显著的蠕变强化(Pelzel，1970)。在三元 Zn-Cu-Mg 合金中，0.006%—0.016%Mg 可使合金强化和韧化(Mosbach，1975)。镁在锌中的固溶度很低(200℃时低于 0.008%)，以镁的析出物的形式，通过减小亚晶粒尺寸而影响强度(Wegria 和 Habraken，1970)。

光刻板(表 3-4)用 Zn-Al-Mg 合金，热机械处理时铝在晶界偏析，它控制着腐蚀期间合金的特性(Wegria 等，1981)。

电池合金的成分(表 3-4)设计主要应具有最佳的电化学特性：不钝化，均匀溶解等。在加工性能方面，要求容易反向挤压加工。后者的机理，特别关于润滑的作用，已由 Magnée 论述了(1990)。

为发展更优良的轧制或挤压合金，有几个组织在进行研究(Crocq，1976；Barnhurst，1990b)，认为含量达到 30%Al 或 7%Cu 的合金有高的强度。然而，除特殊情况外，这类合金具有韧性小和延伸率不大的缺点。

3.4.3 铸造和轧制工艺

目前，采用的典型工艺如下(Habraken，1976；Coutsouradis，1978)：

· 在皮带式或滚筒式机器中连续铸造，接着通过连续或半连续轧制；

· 铸成平板，然后粗轧，最终连续轧制。

涉及到轧制合金的物理冶金的这些工艺的主要特征，除另有说明外，将根据 Wegria (1985)的观点在下节中讨论。

3.4.3.1 铸造

在皮带式连续铸造机中，锌合金铸成薄板，典型的是以 5—15m/min 的速度和 60t/h 的生产量铸成 9—16mm 厚的板。Zn-Ti 合金的铸造显微组织由离异的 Zn/$TiZn_{15}$共晶包围的固溶体网络组成(Rennhack 和 Conard，1966a)。

3.4.3.2 轧制

合金在皮带式机器中铸造之后，轧制取决于特定的设备设计：9—18mm 厚的扁坯在一个(Levasseur，1976)，两个(Carpentier 和 Dreulle，1972)或五个轧制台中(Anonymous，1969；Wincierz，1975)以 3—5 道次轧成约 0.6mm。

· p. 107 ·

用该方法轧制，轧制期间不再加热。同样除了薄板卷在最终轧制温度的正常均热之外，一直冷却到室温，没有有意的最终热处理。

轧制过程产生若干显微组织和织构效应。对于 Zn-Cu-Ti 合金，共晶破断导致 $TiZn_{15}$ 化合物弥散，通常以小颗粒(0.1μm)形式排列成细丝或纤维，并发源于起初的铸造显微组织(Rennhack 和 Conard，1966a)。弥散的 $TiZn_{15}$很重要，因为它钉住了晶界，于是阻止了晶界迁移并因此防止了过分的晶粒生长(Rennhack 和 Conard，1966b)。轧制 Zn-Cu-Ti 合金的典型显微组织复制于图 3-8(Europan Zinc Producers，1981)，它表明有再结晶晶粒并存

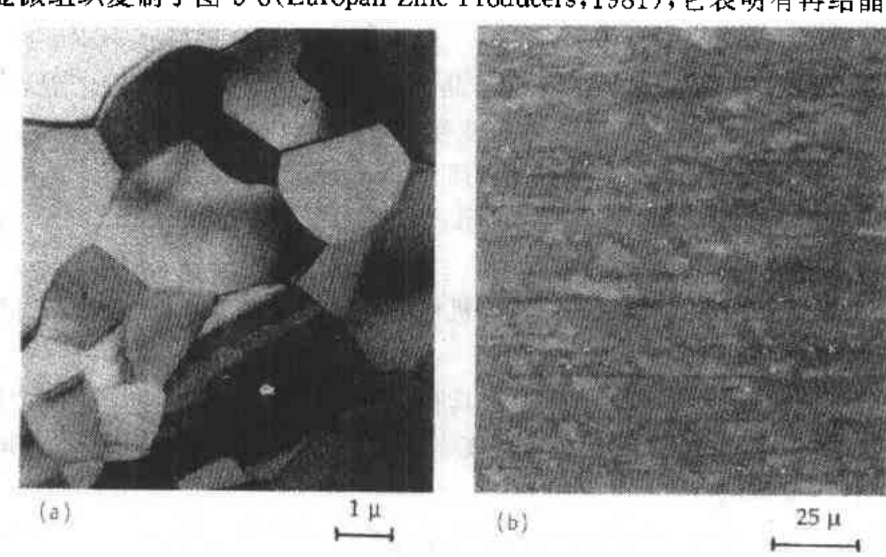


图 3-8 轧制 Zn-Cu-Ti 合金的显微组织：
(a) 扫描电子显微镜；(b) 透射电子显微镜

在亚结构。

轧制过程引起显微组织的变更，终轧温度高，有利于提高蠕变强度，而较低的终轧温度导致好的延展性(Wincierz,1975)。

轧制工艺也确定了织构的形成。织构决定了是否有各向同性的力学性能——特别是延展性(Burggraf 和 Winciers,1981)和物理性能。尤其是热膨胀系数取决于织构。特殊的轧制条件，即在高温下大变形，导致 C 轴织构生成，在该织构中六方晶体的基本面存在于薄板平面中(Cosse 等,1980)。

3.4.4 性能

表 3-5 列出了 Zn-0.2%Cu-0.1%Ti 薄板合金的典型性能。由于不均匀的显微组织和织构的影响，力学性能不是各向同性的。

· p.108 ·

用许多蠕变相关的参数表示 Zn-Cu-Ti 合金的蠕变形变(Cosse 等,1980)，可归纳到大约 30 个因素。

锌合金板(Zn-2.5%Cu-0.15%Ti 和 Zn-0.2%Cu-0.1%Ti)在压延中的形变特性表明，与其它材料如钢相似，它由各种不同的性能决定(Cosse 等,1978)。就锌板材而论，因为 n(应变敏感性)小，Erichsen 值与参数 $n+5m$ 有关，m 是应变速率敏感性。

弯曲是薄板的一重要性能，因为弯曲是屋面构件基本加工方法，通常弯曲成小角度。弯曲取决于各种显微组织特性和织构。后者使二阶棱椎滑动获得合适的取向(Wegria, 1985;Galledou,1992)。

表 3-5 Zn-Cu-Ti 合金典型性的室温力学性能和物理性能

性能	纵向	横向
抗拉强度(MPa)	155—170	190—210
屈服强度(MPa)	120—140	150—170
伸长率,(%)	40—60	20—40
杨氏模量(MPa)	61 000	86 000
硬度(HV3)	53—58	
蠕变速率(室温,70MPa,%/h)	10^{-4}	$<10^{-4}$
比重(g/cm³)	7.14	
线膨胀系数 (K⁻¹)	20×10^{-6}	

3.5 回 收

在西方世界锌的生产中，1990 年利用的废料和残渣占 6.25Mt 总消耗量的 22.9% (Metallstatistik,1991)。此百分比低于有些金属如铅(52%)、铜(40%)，甚至铝(27%)。大概的原因是，锌的一种主要用途是供做长期保护钢的镀层。这里必须提到要特别注意镀锌钢废料与钢废料的混合问题，它是在车辆里广泛利用镀锌钢的主要结果。

虽然有许多工艺在研究中，我们简要地提到在电弧炉(EAFs)中利用含锌的钢废料(Höffken 等,1992)，在 Waelz 式炉中进行粉尘的随后处理和在粗锌冶炼厂内，用铅锌鼓风炉熔炼法对锌铅浓缩物作最终处理。1990 年 Bounds 对这个问题的评论是合用的。

3.6 结束语

对许多金属已完全建立的产品的一些形式如粉末冶金，型材或管的挤压，封闭模锻造等在锌生产中并不重要。这种情况是由于对锌存在其它可供选择的方法，例如，压铸使得像粉末冶金或封闭模精密锻造的一些工艺优点不突出。

在近 20 年中，关于金属的成型和增强所研究的大部分工艺也适用于锌和锌合金。这些工艺包括挤压铸造，浇铸，用铸造或粉末冶金方法制成颗粒或纤维复合材料，喷射沉积等。1991 年 Porter 评论了这些工艺用于锌合金的结果。

• p. 109 •

前面各节中讨论的锌合金已完全确定，看来除了新方面的考察以外，总的研究趋势不是研究全新合金，面是开发现有的某些较好的和一贯使用的合金。

在连续热浸镀锌中，为更好地认识其特性、改善工艺过程、模拟试验和建立数据库，已用合金(Zn，galvannealed，Galfan，Galvalume)提供了广阔领域。在新工艺形成后，如气相沉积，能产生保护钢的全新系统。虽然工艺的不连续特征，要求特殊的手段，但同样的发展方向对产品镀锌也是有效的。就合金而论，除锌以外的各系统的工艺，如 Zn-5%Al，还没有开发在各个使用部门的广泛用途，例如，运输业要求减轻涂层重量，而保持高的抗蚀性。在钢的保护领域内，由于镀锌提供了最经济的解决办法，材料间的竞争不激烈。

铸造合金的成分范围很宽，压铸中主要采用接近共晶的 Zn-4%Al 合金。为了更好地抵制激烈的竞争，尤其是同塑料和铝的竞争，应进一步研究薄壁的压力铸造。

轧制合金似乎已完全确定，并在构造中的应用已取得了大的进展。现时的研究领域包括作为织构和显微组织函数的形变特性。与塑料的竞争也很激烈，而与其它金属，如铜、不锈钢的竞争只勉强够格。

扩大或更有效地使用锌合金的另一方面可以是各种不同材料的组合形式，例如，由钢、锌(镀层)和聚合物组成构件。

3.7 致　　谢

作者感谢 CRM 锌委员会(Asturienne des Mines，Metallurgic Hoboken Overpelt，Vieille Montagne，now Consolidated in Union Minière)对多年来大量研究项目的支持。

3.8 参 考 文 献

Alden, T. H. (1975), *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 6: *Plastic Deformation of Materials*. San Francisco: Academic Press, p. 225.

Anderson, E. A., Boyle, E. J., Ramsey, P. W. (1944), *Trans. AIME 156*, 278.

Anonymous (1969), *Metall 23*, 857.

ASM (1990), *ASM Handbook*, Vol. 2: *Zinc and Zinc Alloys*, 10th ed. Metals Park, OH: ASM.

ASM (1992), *ASM Handbook*, Vol. 3: *Alloy Phase Diagrams*. Metals Park, OH: ASM.

Barnhurst, R. J. (1990a), *J. Mater. Eng. 12 (4)*, 279.

Barnhurst, R. J. (1990b), *Metals Handbook*, Vol. 2: *Zinc and Zinc Alloys*, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 526.

Barnhurst, R. J. (1992), *Die Casting Engineer, Jan.–Feb.*, 32.

Barnhurst, R. J. (1993), in: *14th Int. Pressure Die Casting Conf., May 4–5, 1993, Birmingham, England*. London: Zinc Development Association.

Bounds, C. O. (1990), "Recycling of Zinc from EAF Dust", in: *ASM Handbook*, Vol. 2, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 1224.

Burggraf, J., Wincierz, P. (1981), *Z. Metallkd. 72*, 287.

Burkhardt, A. (1940), *Technologie der Zinklegierungen*. Berlin: Springer.

Carpentier, A., Dreulle, N. (1972), *Metall. Rep. CRM 33*, 73.

Christman, T. K., Payer, J., Kurr, G. W., Doe, J. B., Carr, D. S., Ponikvar, A. L. (1986), *Zinc: Its Corrosion Resistance*. Research Triangle Park, USA: ILZRO.

Cosse, P., D'Haeyer, R., Coutsouradis, D., Habraken, L. (1978), *Mém. Sci. Rev. Métall., Aug./Sept.*, 517.

Cosse, P., Coutsouradis, D., Habraken, L., Piccinin, A. (1980), *Z. Metallkd. 71*, 138.

Coutsouradis, D. (1978), *ATB Metall. 18*, 165.

Coutsouradis, D., Ayoub, C. (1989), *Metall. Ital. 81*, 605.

Coutsouradis, D., Goodwin, F. E., Pélerin, J., Skenazi, A. F. (1984), *Stahl, Eisen 104*, 1073.

Crocq, G. (1976), *ATB Metall. XVI*, 201.

Davies, R. W., Williams, P. (1975), *Met. Sci. 9*, 149.

Dreulle, N. (1979), in: *Intergalva 1979, 12th Int. Galvanizing Conf., Paris, France*. London: Zinc Development Association.

Dupouy, J. M., Poirier, J. P. (1968), in: *Déformation plastique des métaux et alliages*. Paris: Masson, pp. 1–11.

European Zinc Producers (1981), *Metallographic Atlas of Zinc and Zinc Alloys*. Liège: CRM.

Farge, J. C. T., Williams, W. M. (1965), *Can. Metall. Q. 5*, 265.

Galledou, Y. (1992), *Contribution à l'étude de la pliabilité des alliages Zn–Cu–Ti à basse température*. D.Sc. Thesis, University of Metz.

Galvez-Soza, D., Greday, T., Coutsouradis, D. (1984), *ATB Metall. 24*, 253.

Gervais, E., Barnhurst, R. J., Loong, C. A. (1985), *J. Met. Nov.*, 43.

Goodwin, F. E., Ponikvar, A. L. (1989), *Engineering Properties of Zinc Alloys*, 3rd ed. Research Triangle Park, USA: ILZRO.

Goodwin, F. E., Walmag, G., Murphy, S., Wegria, J. (1993), in: *14th Int. Pressure Die Casting Conf., May 4–5, 1993, Birmingham, England*. London: Zinc Development Association.

Habraken, L. (1976), *ATB Metall. 16*, 176.

Hisamatsu, Y. (1989), in: *Galvatech 89, Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, p. 3.

Höffken, E., Wolf, J., Kühn, P. (1992), *Thyssen Tech. Ber. No. 1*, 119.

Horstmann, D. (1978), *The Reactions between Iron and Liquid Zinc*. London: Zinc Development Association.

Humphreys, J. F. (1981), in: *Proc. 2nd Int. Risø Symp.*: Hansen, N. (Ed.). Risø, Denmark: Risø National Laboratories, p. 35.

Jacquerie, J. M. (1966), *Metall. Rep. CRM 9*, 51.

Jaoul, B. (1965), *Etude de la plasticité et application aux métaux*. Paris: Dunod.

Kingsbury, G. R. (1992), *Metals Handbook*, Vol. 18: *Friction and Wear of Sliding Bearing Materials*, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 741.

Krepski, R. P. (1980), *The Influence of Bath Alloy Additions in Hot-Dip Galvanizing – A Review*. Monaco, PA: St Joe Minerals Corporation.

Kriner, S. A., Niederstein, K. (1991), in: *Intergalva 91, 3rd Int. Zinc Coated Sheet Conf., Barcelona, June 1991*. London: Zinc Development Association, Paper S1A/1.

Lamberigts, M., Walmag, G., Coutsouradis, D., Delneuville, P., Meeus, M. (1985), *89th Casting Congress AFS, April 29–May 3, 1985*. Pittsburgh, PA: American Foundrymen's Society, Paper 85-84, 569.

Lamberigts, M., Leroy, V., Beguin, M., Dubois, M., van der Heiden, A., Verhoeven, G. (1992), in: *Galvatech 1992, 2nd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, p. 199.

Lecomte-Beckers, J., Terzief, L., Rashev, P., Walmag, G. (1989), *J. Microsc. Spectrosc. Electron. 14*, 85.

Leone, G. L., Niessen, P., Keer, H. W. (1975), *Metall. Trans. B6*, 503.

Leroy, V., Pélerin, J., Emond, C., Habraken, L. (1976), *"Galvanizing of Silicon-Containing Steels"*, in: *Proc. 2nd Int. ILZRO Galvanizing Seminar, Saint-Louis, MO*. Research Triangle Park, NC: ILZRO,

Levasseur, J. (1976), *ATB Metall. 16*, 180.

Magnée, A. (1990), *Eur. J. Mech. Eng. 35*, 155.

Masson, N. (1991), *ATB Metall. 21*, (3–4), 44.

McQueen, H. J., Bourell, D. L. (1988), *J. Mater.*

Shaping Technol. *5*, 163.
Metallstatistik 1980–1990 (1991) 78th ed. Frankfurt am Main, FRG: Metallgesellschaft.
Meuthen, B. (1989), in: *Galvatech 89, Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, p. 91.
Michel, J. P. (1979), *Influence d'une prédéformation en glissement pyramidal sur le glissement basal du zinc*. Ph.D. Thesis, University of Nancy.
Mosbach, W. J. (1975), *Met. Prog., Feb.*, 60.
Niessen, P., Wineguard, W. C. (1966), *J. Inst. Met.* *94*, 31.
Ogier, G. (1993), in: *14th Int. Pressure Die-Casting Conf., Birmingham, UK, May 1993*. London: Zinc Development Association.
Partridge, P. G. (1967), *Int Metall. Rev.* *12*, 169.
Pélerin, J. (1983), *Contribution à l'étude de la réaction Fe–Zn*. Ph.D. Thesis, University of Lille.
Pélerin, J., Coutsouradis, D., Foct, J. (1985), *Mém. Sci. Rev. Métall. April*, 191.
Pelzel, E. (1970), *Metall* *24*, 961.
Pelzel, E. (1973), *Metall* *27*, 106.
Pelzel, E., Paschen, P. (1962), *Metall* *16*, 750.
Porter, F. (1991), *Zinc Handbook: Properties, Processing and Use in Design*. New York: Marcel Dekker.
Radtke, S. F. (1972), *Metall* *28*, 891.
Renaux, B., Silvestre, A. (1988), in: *Intergalva 88, Proc. 2nd Int. Zinc. Coated Sheet Conf., Rome, June 1988*. London: Zinc Development Association, Paper SB3/1.
Rennhack, E. H., Conard, G. P. (1966a), *Trans. Metall. Soc. AIME* *236*, 694.
Rennhack, E. H., Conard, G. P. (1966b), *Trans. Metall. Soc. AIME* *236*, 1441.
Sandelin, R. W. (1940), *Wire, Wire Prod.* *15*, 655.
Schwarz, W., Schumacher, B., Wolfhard, D. (1992), in: *Galvatech 1992, Proc. 2nd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, p. 417.
Skenazi, A. F., Pélerin, J., Coutsouradis, D., Magnus, B., Meeus, M. (1983), *Metall* *37*, 898.
Sokolowski, R. (1988), in: *Intergalva 88, Proc. 15th Int. Galvanizing Conf., Rome, Italy*. London: Zinc Development Association, Paper GE1.
Spittle, J. A., Brown, S. G. R. (1993), in: *14th Int. Pressure Die Casting Conf., Birmingham, UK, May 1993*. London: Zinc Development Association.
Wajda, E. S. (1954), *Acta Metall.* *2*, 184.
Walmag, G., Lamberigts, M., Coutsouradis, D. (1987), Unpublished data, *Belgian Patent, No. 087.00555* (13 May 1987).
Walmag, G., Murphy, S., Skenazi, A., Goodwin, F. (1991), in: *Proc. of the 16th NADCA Die Casting Congress and Exposition, September 30–October 3, Detroit, MI*. River Grove, IL: NADCA.
Wegria, J. (1985), *Etude de la plasticite'des alliages de zinc–cuivre–titane. Application a l'amélioration de leur aptitute au pliage*. Ph.D. Thesis, University of Lille.
Wegria, J., Habraken, L. (1970), *Metall. Rep. CRM* *22*, 49.
Wegria, J., Piccinin, A., Racek, R. (1981), *Metall. Rep. CRM* *58*, 31.
Wincierz, P. (1975), *Z. Metallkd.* *66*, 235.

一般阅读资料

Barnhurst, R. J. (1990), *Metals Handbook*, Vol. 2: *Zinc and Zinc Alloys*, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 526.
Burkhardt, A. (1940), *Technologie der Zinklegierungen*. Berlin: Springer.
Horvick, E. W. (1979), *Metals Handbook*, Vol. 2: *Selection and Application of Zinc and Zinc Alloys*, 9th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 629.
Kingsbury, G. R. (1992), *Metals Handbook*, Vol. 18: *Friction and Wear of Sliding Bearing Materials*, 10th ed. Metals Park, OH: ASM, p. 741.
Porter, F. (1991), *Zinc Handbook: Properties, Processing and Use in Design*. New York: Marcel Dekker.
Smithells, C. J. (1976), *Metals Reference Book*. London: Butterworths.

4 镁基合金

Günter Neite
Metallgesellschaft AG, Frankfurt, Germany
Kohei Kubota
Mitsui Kinzoku, Saitama, Japan
Kenji Higashi
University of Osaka Prefecture, Osaka, Japan
Franz Hehmann
ONERA, Châtillon, France
(李松瑞 译)

目录

符号与缩语表

a, c	点阵常数
b	柏氏矢量
d	小滴尺寸；碎片尺寸；临界厚度；晶粒尺寸
E	杨氏模量
E_A	断裂伸长率
h	传热系数
K	切变模量
κ_H	UTS 的换算系数，UTS＝(K_H×显微硬度)
κ_y	Hall-Petch 系数

K_{IC}	断裂韧度
L	长度
m	应变速率敏感指数
n	生产规模数量级
T	温度
t_1	抽出型层错矢量
T_{EX}	挤压温度
ΔT_N	过冷度差
T_x	晶化温度
V_e	外部控制的生长速率
V_i	内部控制的生长速率
V_{NHE}	相对于标准氢电极的标准电位
V_{RS}	再辉的凝固速度
α	热膨胀系数
γ,γ_b	堆垛层错能
γ_P	棱柱面的堆垛层错能
ε	应变
$\dot{\varepsilon}$	应变速率
θ	润湿角
λ	滑移方向与张力轴间夹角
ρ	密度;电阻率
σ_0	起始应力
σ_b	旋转弯曲疲劳强度
σ_y	屈服应力
τ_{crss}	临界分切应力
ϕ	滑移面法向与张力轴间夹角
Φ	直径
AE	碱土金属
b. c. c.	体心立方
BHN	布氏硬度值
crss	临界分切应力
CTE	热膨胀系数
CVD	化学气相沉积
CYS	压缩屈服强度
DC	直流电
DSC	示差扫描量热法
EBED	电子束气相沉积膜

EBEP	电子束气相沉积粉末
f. c. c.	面心立方
GA	气体雾化
GBS	晶界滑动
GP	Guinier-Preston
Gr	石墨纤维增强
h. c. p.	密排六方
HP	高纯
I/M	铸锭冶金
LDC	液动压压实
MM	混合稀土金属
MMC	金属基复合材料
mpy	每年 mils(1mil＝0. 001 inch)
MS	熔体旋铸/旋铸制得的
NHE	标准氢电极
PFC	平面流铸造
PM	粉末冶金
PVD	物理气相沉积
RE	稀土金属
ROM	混合原则
RS	快速凝固
RSP	快速凝固工艺/快速凝固制得的
SCE	饱和甘汞电极
SF	堆垛层错；喷射成形的
TEM	透射电子显微镜(术)
TM	过渡金属
TR	双辊
TSSE	端际固溶度扩展
TYS	拉伸屈服强度
UTS	极限抗拉强度
VHN	维氏硬度值

·p.117·

4.1 千年之交时的镁

直到20世纪,轻质结构材料才得到持续性的发展(图4-1)。铝及塑料每10年以大约0.4数量级的超常速度增长,这说明它们对人类福利的多方面作用。在19世纪或更早期开始应用的重质材料,因许多原因其发展要慢得多(见Thorbeck和Hehmann,1996;图4-2)。由于提取、还原及精炼技术的进步已保证了实际上所有结构材料部门持续发展的能力,因而没有特别的需要去考虑其它问题,例如燃料效率。同时,平均增长速度随着密度和毒性减小而增加,这说明灵活、轻巧以及社会都市化和人的健康——包括用于城市的适宜性——在第二个千年之末期正成为选择新替代材料的主要因素。铝及塑料的产量增长呈现典型的Johnson-Mehl-Avrami动力学方程模式,而镁的增长模式却大不相同。在人们赞扬新材料的潜在作用时,应更多的想想,在时间流逝时,什么东西被遗漏了。无休止的工业批评至少与对新材料的作用普遍乐观的估计一样,是对生产的反动。根据持续发展的原则,应具有的基本观点是提高对镁的兴趣。

在当今世界,镁的应用已成为不可避免的趋势。或者说,需求本身刺激了迅速的发展。那么什么是这种迅猛发展的条件?提供给我们的是什么样的前景?镁具有高度超国家的可获得性(地壳:2mass%或排第6位;海水:1.1kg/m^3或在溶解的矿物质中排第3位)以及不同寻常的多种工业应用。它是铝合金中的主要成分、对钢、化学品及药品生产来说,镁亦处于关键地位。同时不要忘记哺乳动物包括人类对镁不断的需求,人吸收的镁量目前接近大约0.4g/day。若认真考虑的话,大量增加用镁的潜力(驱动力)是不能忽视的。

·p.118·

人们将对数标尺作为衡量增长的普遍标尺,但应认识到另一方面,即增长速率与单纯的标尺无依存关系,其中包括突变的可能。例如人们对政治、经济及自然领域的冲击导致的突然飞跃。本世纪30年代,纳粹德国的战争需要刺激了镁的增长。在那段时间,任何结构材料的增长速率均未超过镁产量的增长速率。但战争对材料的持续发展能力的冲击实际上等于零(见图4-2并与图4-1中二次大战后铝的曲线比较)。然而使发展中止的不是和平而是缺乏自医的、自然钝化的表面膜。此种情况使人们回想起数百年前钢工业面临的情景。战争时,最重要的问题是"谁会赢得这场战争?"和平时,焦点转移到如何维持和平。但甚至是和平时期,也从未达到过真正的平衡。污染代潜了炸弹,而应用镁则提供了明显降低这种污染的机会。

·p.119·

任何全球性议题均具有一种政治尺度,而任何政策上的持续性依赖于经济意义。例如,用镁铸件代替铝铸件具有的潜力相当于1.5数量级,而对镁变形产品来说,相应的潜力几乎为4个数量级(图4-1),但后者的潜力更被忽视了。目前变形镁市场几乎还是原来情况,若考虑到可能被取代的塑料基制品,则变形镁相对增长的潜力似乎近于无限大(见Emley,1966)。目前由于镁合金市场较小,因而使人们看不清楚这个事实,即镁是未来空中运输及陆上运输的结构材料。这个事实的一个较早期的证据是在20世纪90年代早期,当时尽管世界范围发生衰退,但镁的市场仍不断增长。镁成为当时市场有增长的仅有

的几种结构材料之一(图 4-1,底部的圈)。然而,镁的增长仅仅归因于 80 年代早期开始应用的高纯度铸件。

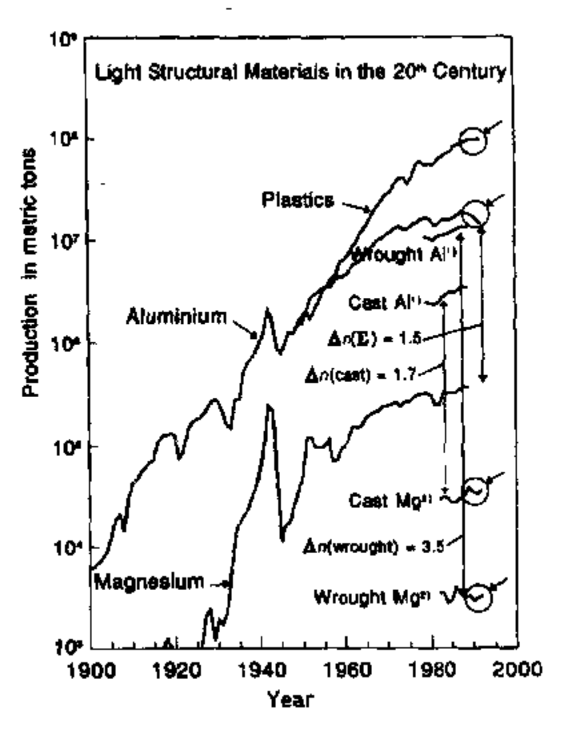


图 4-1 20 世纪铝、镁及塑料的产量,1990—1992 年的数据用圆圈标出[依据 Metallstatistik(1990). 补充的数据中铝及镁得自 Metallgesellschaft、Frankfurt,而塑料得自 Verband der Kunststofferzeugenden Industrie e. V. (VKE,1993),Frankfurt]. n. 产量规模数量级。1) 依据 Metallstatistik(1990)资料,包括美、日及西欧(不包括瑞士、荷兰、西班牙及南斯拉夫)的数据,应注意前苏联覆盖了相应市场的 40%;2) 依据国际镁协会(1993)资料,无前苏联(独联体)及中华人民共和国的数据

对生产镁的消极态度干扰了镁的应用。着重于原生镁原料生产不可避免地需要去激发合金用户方面更大的兴趣,而着重在汽车上的应用则不能再强调以航空航天工业作为镁工业持续发展并获得其它利益的主要推动力。然而,在材料领域中还没有任何材料像镁那样,潜力与现实有如此大的颠倒。例如,大约所生产镁的 80%用作铝合金化的添加剂以及用于提取冶金,13%用作铸造合金,3%用作更有前途的变形制品(图 4-3)。从全球范围观察,也无任何地方如镁那样,科学和研究为一方面,而生产为另一方面,两方面如此的不协调一致。

• p. 120 •

本章提供了新颖生产方法的信息。我们希望给予读者一个基础,使他们能认同自己的具体领域以便于今后的发展。我们不讨论合金开发的途径,因为单一途径不足以保证成功。尽管迄今为止,镁合金的意义和作用尚不能为科学界、工业界和社会所理解,但在下一个千年开始之际,镁合金的开发虽不明朗,然而其多样化、自身的活力以及灵活性足以抵消当前衰退的影响,并且也将获得我们未估计到的性能及生产率。镁将作为第三个千年的特殊产品,不会太多关注材料的可获得性,而是更着重在尖端部门的应用。

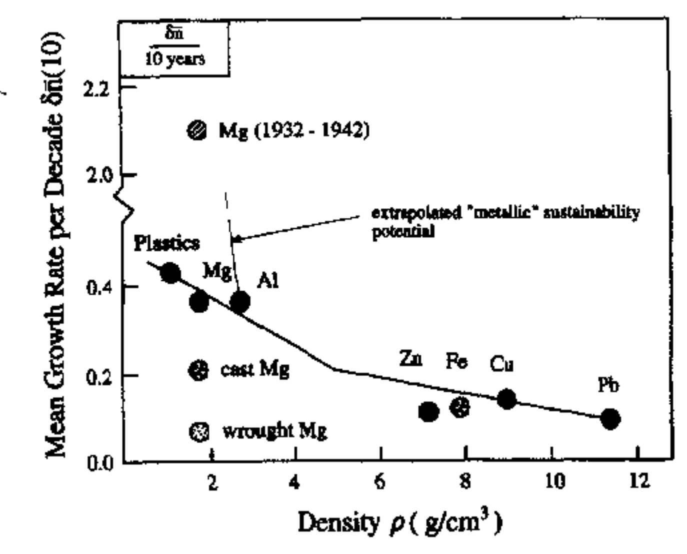


图 4-2 20 世纪轻质材料与重质材料每一年产量平均增长指数 $\delta\bar{n}(10)$ 与密度的关系。表明材料越轻平均增长速率愈高。$\delta\bar{n}(10)=10[\log(P2)-\log(P1)]/[Y_r(2)-Y_r(1)]$，式中，P2 为可得到统计数的最后一年有关金属的产量。$P(1)$为可得到统计数的第一年金属产量，$Y_r(2)$是获得统计数的最后一年，而 $Y_r(1)$是第一年。为比较起见，包括了从 1932—1942 开始的变形镁合金。铸造镁合金及镁产量的相应增长速率，除纯镁外，时间总数是由总产量超过 1000 吨的统计第一年直到最后记录的一年(即 1990 或 1992)。比较证明，原生镁如此多种工业应用(工业的各独立部门)可能使镁合金的前景及镁迅速增长的驱动力显得不清楚，如同 1932 年至 1942 年情况一样，那时全面增长是相应合金应用的主要结果[数据来源同图 4-1；Zn，Fe，Cu 及 Pb，数据取自 Metallstatistik(1990)]

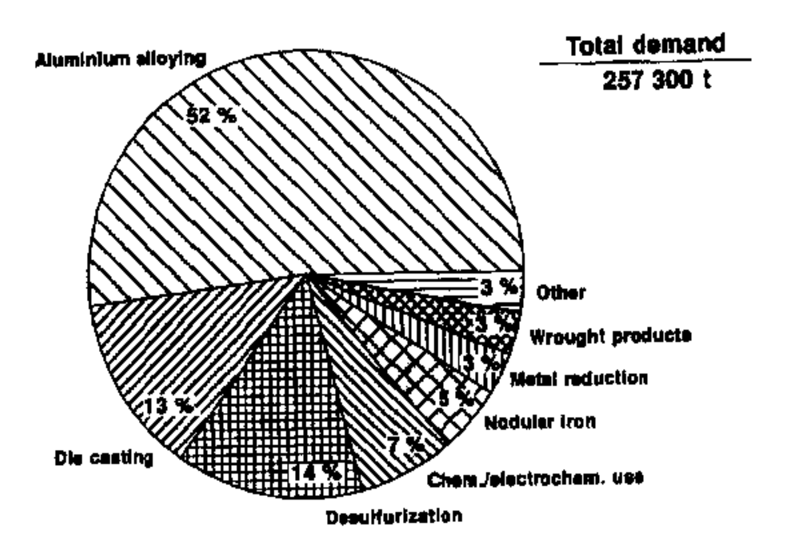


图 4-3 1992 年原生镁消费数据(Garber，1993)

4.2 镁的特性

4.2.1 金属镁

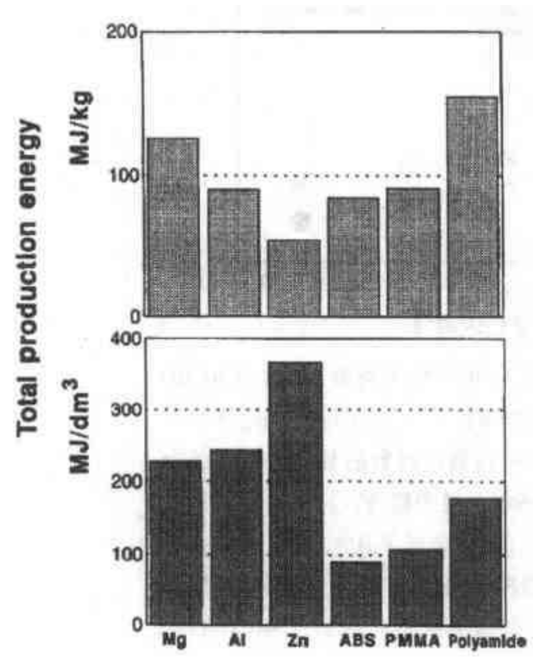


图 4-4 按重量(上图)及体积(下图)生产不同原生金属所需的总能量[金属的资料来自 Müller(1991);塑料的数据来自 Kindler 和 Nikles(1980)]

金属镁可由菱镁矿、光卤石或白云石矿、盐矿、天然地下卤水及人造卤水以及从海水中提炼制取。主要的还原法是熔融氯化镁($MgCl_2$)的电解,氯化镁可用煅烧白云石、沉淀及氯化法制得或直接从卤水中获取。此外,还有后来的氧化镁(MgO)热还原法(Kirk-Othmer,1981)。$MgCl_2$ 的电解应该只需要 25MJ/kg 电能,但由于电解槽中的重组效应以及有限的电流效率,目前的方法需要电能达 40－80MJ/kg。所有主要的生产厂家已采取或试图采取措施提高电解过程效率以使电能消耗达到 40MJ/kg 或更小一些。作为比较,电解 Al_2O_3 生产铝需电能为 47MJ/kg。对不同金属来说,从矿石提取原生金属所需总能量示于图 4-4(Müller,1991;Kindler 和 Nikles,1980)。原生镁所需总能大约 125MJ/kg,按单位体积计算,生产镁所需能量较铝为少。但应指出,从进一步降低能耗的潜力看,生产镁较生产铝更大。由于镁的热焓低,达到电解过程所需温度消耗能量较少,这种减小值超过因结合能稍高所需补偿的能量。

对原料金属镁的需求明显不同于其它结构金属。镁约 80%用作辅助材料,如铝的合金化元素、钢的脱硫及钛还原(图 4-3)。但其主要的增长领域不是这些应用领域而是结构用镁合金(也见 4.1 及 4.7 节)。近来这种趋势使人们致力于提高现有的合金系例如用常规及更先进技术制造的 Mg-Al-Zn 系合金,并致力于开发全新的合金。

• p.121 •

我们的目的不仅仅评述新型镁合金已报道过的工程性能而且也涉到一些不完整的并且仍然是不成熟的进展。这些进展指的是对镁基本性质更有效的研究以及数十年来在加工技术方面所取得的进步。对镁感兴趣的读者可在表 4-1 中找到其基本性能。

镁为ⅠA 族碱土金属,处在铍与钙之间,两价,亮银色,25℃时密度为 $1736kg/m^3$。由 X 射线分析可知,镁为密排六方结构,晶轴 c 与 a 的比值为 1.6236(即与密排原子堆集的理想值 1.633 差别不十分大)。这种晶体结构是普通商业镁合金(它们的密度不超过 $1900kg/m^3$)与体心立方的铁和面心立方的铝比较,其力学性能更差的因素之一。但应指出,较高有序的次邻原子对密排六方镁的力学性能影响远未了解(见 4.2.2 节及 4.4.9 节)。显然,腐蚀性能是镁作为结构材料应用的关键因素(见 4.1 节)。这种腐蚀性能在

4.2.3 节中讨论并随后简单介绍镁一系列容易忽视的基本优点(4.2.4 节)。

4.2.2 与力学性能有关的结构特征

4.2.2.1 力学性能特点:镁与铝比较

为了研究理想金属态或自由电子键,人们更感兴趣的是镁(Raynor,1959)。纯镁的 $3s^2$ 自由价电子结构排除了任何共价键现象,导致最低的平均价电子结合能以及任何结构金属最弱的原子间凝聚力(Kittel,1976)。纯铝的附加共价 $3P^1$ 键使铝比镁有更大的弹性模量 $E=71$GPa 及更高的切变模量 $K=26$GPa 以及更高的比弹性模量 $E/\rho=27$GPacm^3/g (镁的值分别为 $E=45$GPa,$K=17$GPa,$E/\rho=25$GPacm^3/g,表 4-1;Cottrell,1975)。镁中有效的滑移距离与铝相似,但两相邻滑移面间的垂直距离大约为铝的 4 倍。因此,纯镁密排面{0001}上理论的及有效的 Peierls-Nabarro 应力较纯铝{111}面上的低几个数量级。这样一来,在纯镁及常规镁合金中的完整位错具有相当宽的应变场,并且有较纯铝及铝合金中位错高得多的可动性。但尽管有较高可动性,纯多晶镁(99.95%)较纯多晶铝(99.99%)硬[多晶镁布氏硬度值(BHN),室温下为 37;Bollenrath,1939;铝的相应值为 15BHN;Aluminium Taschenbuch,1984]。镁的 Hall-Petch 系数 $K_y=280\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$,为纯铝相应系数($68\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$;Courtney,1990)之 4 倍。

• p.122 •

表 4-1 纯镁的物理和工程性能

性质	温度(C)	数值	参考文献
原子序数		12	
相对原子质量		24.3050	Fluck 和 Heumann(1986)
自然界的同位素		79% $^{24}_{12}$Mg	Fluck 和 Heumann(1986)
		10% $^{25}_{12}$Mg	
		11% $^{26}_{12}$Mg	
熔点		(650.0±0.5)℃	Massalski 等(1990)
沸点		1090℃	Massalski 等(1990)
一级电离能		7.646eV	Fluck 和 Heumann(1986)
结构	25	hexagonal(hP2)	Massalski 等(1990)
a		0.32094 nm	
c		0.52107 nm	
c/a		1.6236	
密度	25	1736kg/m^3	from structure data
电阻率	20	$4.46\times10^{-8}\Omega\cdot$m	Kirk-Othmer(1981)
(多晶体)	600	$17.0\times10^{-8}\Omega\cdot$m	
弹性模量 C_{11}	25	59.3GPa	Landolt-Börnstein(1979)
C_{33}		61.5GPa	
C_{44}		16.4GPa	
C_{12}		25.7GPa	
C_{13}		21.4GPa	
多晶镁的杨氏模量	25	45GPa	Kirk-Othmer(1981)

续表

性质	温度 ℃	数值	参数文献
多晶镁的泊松比	25	0.35	Kirk-Othmer(1981)
平行于 a 轴的热膨胀系数	27	24.7×10^{-6}/K	Touloukian 等(1978)
	527	29.8×10^{-6}/K	
平行于 c 轴的热膨胀系数	27	25.7×10^{-6}/K	
	527	30.5×10^{-6}/K	
多晶体的热膨胀系数	27	25.0×10^{-6}/K	
	527	30.0×10^{-6}/K	
线收缩	650－20℃	1.9%	
液-固体收缩	650℃	4.2%	Kirk-Othmer(1981)
热容 C_p	27	24.86J/(mol·K)	Stull 和 Sinke(1956)
	527	31.05J/(mol·K)	
熵 S	27	32.52J/(mol·K)	Stull 和 Sinke(1956)
	527	59.72J/(mol·K)	
焓 $H\text{-}H_{25℃}$	527	14 057J/(mol·K)	Stull 和 Sinke(1956)
热导率	27	156W/(m·K)	Touloukian 等(1978)
	527	146W/(m·K)	
热扩散率	27	0.874cm²/s	Touloukian 等(1978)
电化学位（标准氢电极）		－2.37V	Froats 等(1987)
相对切削功Mg alloy:Al alloy		1:1.8	Kirk Othmer(1981)
Mg alloy:cast iron		1:3.5	
Mg alloy:Ni alloy		1:10	

· p.123 ·

低于 498K 时，多晶密排六方结构镁的塑性变形限于基面{0001}⟨11$\bar{2}$0⟩滑移及锥面{10$\bar{1}$2}⟨10$\bar{1}\bar{1}$⟩孪生（图 4-5，Emley，1966）。因此，为产生一般的形状变化，镁晶体只有三个几何滑移系和两个独立滑移系，而铝晶体则有十二个几何滑移系及五个独立滑移系（von Mises，1928）。因而 $\cos\phi\cos\lambda$ 的最大值（多晶体则为平均值）小于铝的相应值。此处，ϕ 为滑移面法向与张力轴间夹角，λ 则为滑移方向与张力轴间夹角。Schmid 定律

$$\sigma_y = \frac{\tau_{crss}}{\cos\phi\cos\lambda} \tag{4-1}$$

表明，相当低的($\cos\phi\cos\lambda$)值是镁与铝比较具有较大硬度值及较大的 Hall-Petch 系数（也见 4.4.9.2 节）的一个原因（4.2.2.2 节），但这也是多晶镁及其合金不产生宏观屈服而在晶界产生大应力集中的一个原因。因而纯镁及常规的铸造镁合金具有脆化倾向，这种脆化是由于晶间断裂，也由于沿孪生区域（尤其是压缩时）或沿非常大晶粒的基面{0001}产生局部的穿晶断裂所致（Emley，1966）。纯镁的棱柱滑移面{10$\bar{1}$0}⟨11$\bar{2}$0⟩是不活泼的（图 4-5），当采用常规铸造方法时加入锂及铟可激活这些滑移面（Bach，1969；Karney and Sachs，1928；Hauser 等，1958）。激活棱柱面{10$\bar{1}$0}⟨11$\bar{2}$0⟩滑移可使镁合金在较低温度更具延展性面无需借助于必需的晶粒细化，例如无需用快速凝固工艺（RSP，见 4.4.9.2 节）来获得

这种晶粒细化。但不幸的是，许多这样的常规合金具有极低的固溶强化值和低的加工硬化效应，并且抗蚀性差。除非使晶粒充分细化以降低反向应力并通过晶界滑动以增强晶体旋转，否则结构镁合金在室温下的变形总呈孪生倾向(见 4.2.2.3 节)。

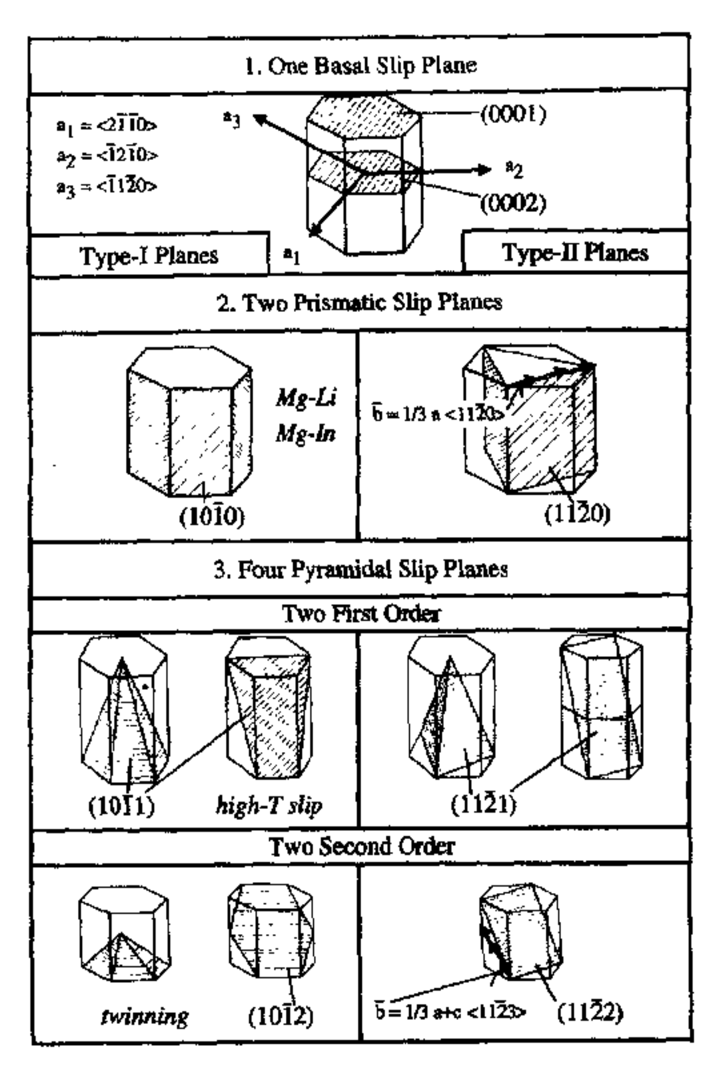


图 4-5 按室温以上热激活能力的顺序密排六方镁的滑移面和滑移方向(斜体字：有效滑移模型的条件)

· p. 124 ·

与铝合金比较，镁合金晶粒细化对改善强度和延展性来说显然具有更大的潜力，但一个令人感兴趣的问题是为什么这种优势迄今尚未很好的研究，而其它材料则考虑到了这一点。此外，用什么晶粒细化程度去取代失去的独立滑移系？晶粒细化无疑是进一步开发镁合金的最重要因素之一。然而，常规方法只可能使晶粒尺寸细化到可以保证镁合金所需的延性转变的能力。此外，以模量、有效滑移法向矢量及最终的 Peierls-Nabarro 应力为一方面与硬度、晶界强化能力为另一方面进行比较，则十分清晰地表明，镁的力学行为与其它材料一样为优先的位错反应所支配。这样的位错反应可控制原来由 Peierls 应力支配的力学性能(见 4.2.2.2 节)。倘若不是这样，则镁的晶粒细化会起相反作用，而镁会比纯铝更软且不会表现出更好的延展性。

4.2.2.2 分级控制的位错反应

在h.c.p.晶格中，位错滑移面的范围涉及基面、棱柱面及柏氏矢量$b=\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$的第一级锥滑移面及柏氏矢量为$\frac{1}{3}(c+a)\langle 11\bar{2}3\rangle$的第一级及第二级锥面系统(图4-5)。$\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$矢量是h.c.p.晶格中最短的柏氏矢量(图4-6)。因此，$\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$螺位错中心区域结构造成的晶格摩擦支配了分级控制的塑性变形模式。螺位错运动较刃位错慢，因为它们总是处在两个晶面上并通过增殖及与其它螺位错相交形成固定位错割阶(Chen和Pond，1952；Johnston和Gilman，1957)。位错中心结构可以确切说明能量是否超过了完全位错运动分解成不完全位错或部分位错运动所需的能量。这种分解在平移的晶格中会留下痕迹，即与一定滑移面有关的堆垛层错(SF)，并且也可说明是否存在固定的堆垛层错成分。密排六方晶体有效滑移面是基面(象镁或铍那样的简单金属)或棱柱面(过渡金属，见表4-2)。c/a比对棱柱面滑移的激活无控制作用，这在一些文献中对此是有所误导的(见表4-2)。因此，对镁基合金力学性能的任何比较均必须立足于$\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$螺位错的中心区结构。

表4-2 在密排六方金属中的滑动模式

密排六方元素	主要滑移模式	次要的滑移模式	轴比 c/a
Cd	B	Π_1,Π_2,P	1.886
Zn	B	Π_2,P	1.856
Co	B	Π_2	1.624
Mg	B	Π_2,P	1.624
Be	B	P,Π_2	1.568
Re	B/P	—	1.615
Tc	—	—	—
Tl	B/P	—	1.598
Ru	P	—	1.582
Os	—	—	—
Hf	P	B,Π_2	1.581
Zr	P	Π_1,B,Π_2	1.593
Ti	P	Π_1,B,Π_2	1.588

a. B：基面；P：棱柱面；Π_1及Π_2分别为第一级及第二级金属面

• p.125 •

• p.126 •

$\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$螺位错的基面分解(图4-6)按下式(Nabarro，1967；Hirth和Lothe，1968)

$$\tfrac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle \rightarrow \tfrac{1}{6}a\langle 10\bar{1}0\rangle + \tfrac{1}{6}a\langle 01\bar{1}0\rangle \tag{4-2}$$

对镁来说，这种分解相当于10mJ·m^{-2}数量级的层错能γ_b(Vitek和Igarshi，1991)。棱柱面层错能大约大7倍，这就是为什么室温下无交滑移的原因(见4.2.2.1节)。作为比较，非合金铝层错能γ_{111}为200mJ·m^{-2}数量级(Dieter，1986)。基面层错能低使有效滑移模式数量少(见4.2.2.1节)，但与纯铝中相应的螺位错比较，层错能低也使分级控制的$\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$基面螺位错有较大的分解。这种已分解的基面位错对随后更多位错的运动来说是一种中强的、穿晶的障碍，因而与假设无活化交滑移的铝晶体比较，在纯镁中会出现更多位错塞积。虽然Peierls力较纯铝中相应值低得多，但这是导致纯镁硬度及K_y中等高值以及晶间脆化的第二个因素。纯镁的冷加工能力较纯铝稍好。然而，由于晶体对称的原因，

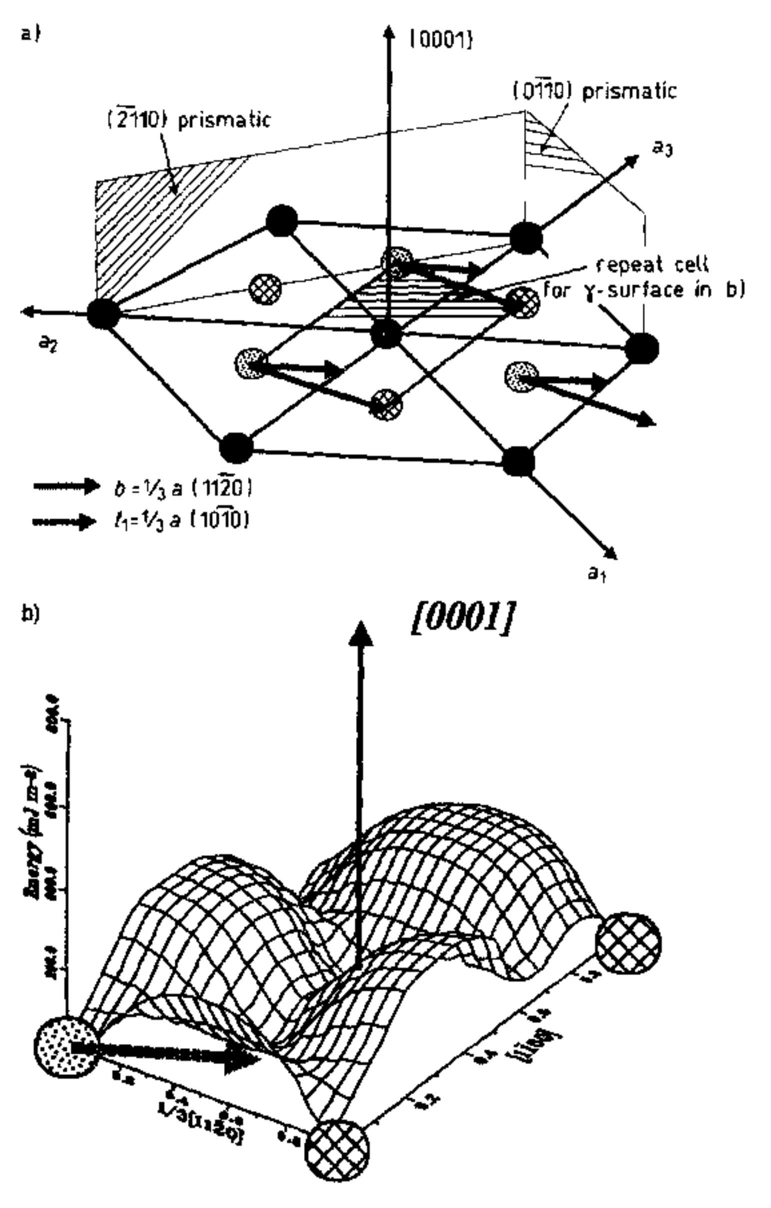


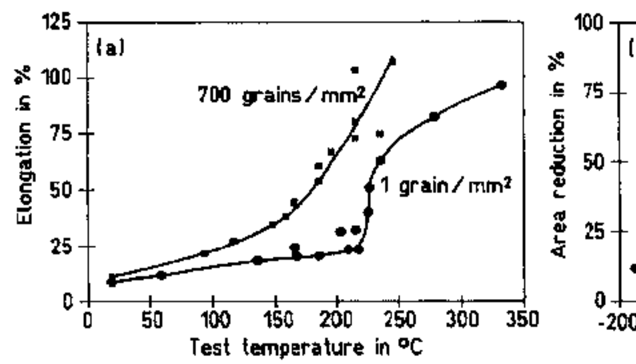
图 4-6 对纯镁柏氏矢量为 b 的基面之 γ 面重复晶格(1/3)⟨11$\bar{2}$0⟩⟨1$\bar{1}$00⟩来说，此图说明按(a)一维弹性及(b)多体位能计算所推行的抽出型层错矢量 t_1 相一致(Vitek 和 Igarshi，1991)墨圈：(0001)原子；点圈：(0002)原子；叉线圈(000$\bar{2}$)原子

可以认为(Vitek 和 Igarshi，1991)任何进一步分解(例如与其它已分解的位错相交)均不可能将固定的刃型成分导入基面。基面层错常是可动的，这一点的证据是镁合金加工硬化效应较铝合金低。这个论题已由作者之一评述(Hehmann，1995b)，在评述中讨论了近期的经验结果(见 4.4.2.4 节)。

4.2.2.3 晶粒尺寸及热激活对变形模式的影响

当晶粒细化以及在 225℃以上温度产生锥面{10$\bar{1}$0}⟨11$\bar{2}$0⟩滑移而抑制孪晶生成时，镁就呈现明显的延性转变(见图 4-7；Emley，1966)。孪生是一种非热的切变过程，包含几

个原子层以小的层错矢量作镜面反衬似的运动。在镁中第二级锥面上的孪生现象降低了由于大的$\frac{1}{3}(c+a)\langle 11\bar{2}3\rangle$柏氏矢量而产生的大的 Peierls 应力(图 4-5)。因而热激活敏感性的任何增加会使滑移变形方式更有竞争力,因而使孪生的可能性减小。有三个因素增加镁对热激活滑移的敏感性:



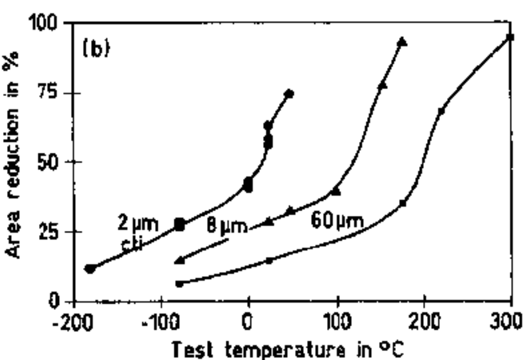


图 4-7 (a)晶粒尺寸对延性转变温度及转变曲线形状的影响。(b)晶粒尺寸逐步减小对转变温度的影响。两图均为纯镁(Emley,1966)

(i) 晶粒细化,降低晶界反向应力使之更易于调整(a)两相邻晶粒间的重叠或无效位移(即晶界滑动及/或转动)及(b)已孪生的穿晶体积(4.4 节)。

• p. 127 •

(ii) 含有低熔点的合金元素(例如铟)以及

(iii) 提高温度。

在高速变形时常观察到孪生,如在周期负荷下常规工艺的 Mg-Al 基合金(Attari 等,1990)。这类合金晶粒细化使疲劳抗力明显改善(Das 等,1992)。

纯镁的晶粒尺寸细化到 8μm 以下时则使延性转变降至室温(图 4-7)。镁锥面滑移之临界分切应力在约 100℃达到峰值,然后达到更高温度时又降低(Stohr 和 Poirier,1972)。镁中加入铝及锌使脆-延转变温度稍降[例如,AZM 为 212℃(镁合金牌号见表 4-3);Emley,1966]。然而,若同时适当合金化并细化晶粒尺寸时,具有约 1μm 晶粒尺寸的镁合金,如 RS AZ91(RS:快速凝固)甚至室温下亦具超塑性。据报

表 4-3 镁合金牌号所用的表示法[c];ASTM 系统

字母	元素	字母	元素
A	铝	M	锰
B	铋	N	镍
C	铜	P	铅
D	镉	Q	银
E	稀土(铈镧混合稀土[a])	R	铬
F	铁	S	硅
G	镁	T	锡
H	钍	W	钇
K	锆	Y	锑
L	锂	Z	锌

举例[b]:

AZ91: Mg-9%Al-1%Zn

AZ91D:另一规范,相同主要成分

WE43:Mg-4%Y-3% 稀土

a. 铈镧混合稀土(MM):此处指 50% Ce, 20% La, 20% Nd 和 10% Pr; b. 除非另有说明,则所有成分均以 mass%计; c. 钙加入镁中尚未建立牌号

道，其伸长率超过1000%(4.4节，Lahaie等，1992)。用快速凝固获得的新型微晶镁合金组成中含有许多温度稳定的弥散相，阻碍低温下晶界滑动。这些合金晶粒尺寸处于0.1及1μm之间，在275—300℃范围显示出400%超塑性(Das等，1992)，此数值较任何其它轻合金为好。

· p. 128 ·

4.2.3 镁的腐蚀行为

镁是一种非常活泼(unnoble)的金属。在NaCl溶液中，镁在所有结构金属中具有最低电位，即镁对任何其它结构金属呈阳极性。因为它的标准电位 $V_{NHE}=-2.37V$ (VHE：标准氢电极)，故其易氧化，无水存在时，生成MgO薄膜。MgO与水反应生成 $Mg(OH)_2$，pH值为10.4。表面膜生成可使镁用作结构材料，因为该膜保护了金属防止其进一步氧化，此种情况类似于其它活泼结构材料，例如钛或铝。未加保护的镁可能比低碳钢更抗大气腐蚀(Whitby，1963)。

Pourbaix图(Pourbaix，1974)描绘了镁在水溶液环境中的稳定性(图4-8)。如图4-8所示，若根据溶液中镁离子的浓度不同使电位 $V_{NHE}=-2.37V$ 或小于此值时，则镁在整个pH值范围是稳定的。在电位值更高以及pH值在8.4及11.5之间时，镁迅速腐蚀，生成一层 $Mg(OH)_2$。这层物质阻碍了表面上氧的还原并提供了对腐蚀的保护。然而，与钛或铝的表面层比较，镁的钝化层稳定性较差且更易穿透。除热力学判据外，对镁腐蚀来说，动力学效应是重要的。图4-9表示AM20在一种 $Mg(OH)_2$ 溶液中的典型极化曲线。在电位从 $V_{NHE}=-1.4$ 至 $+1.4$ 范围，合金是钝化的，因为动力学条件抑制了氧及氢的释放。但是，加入少量氯离子会造成坑蚀。

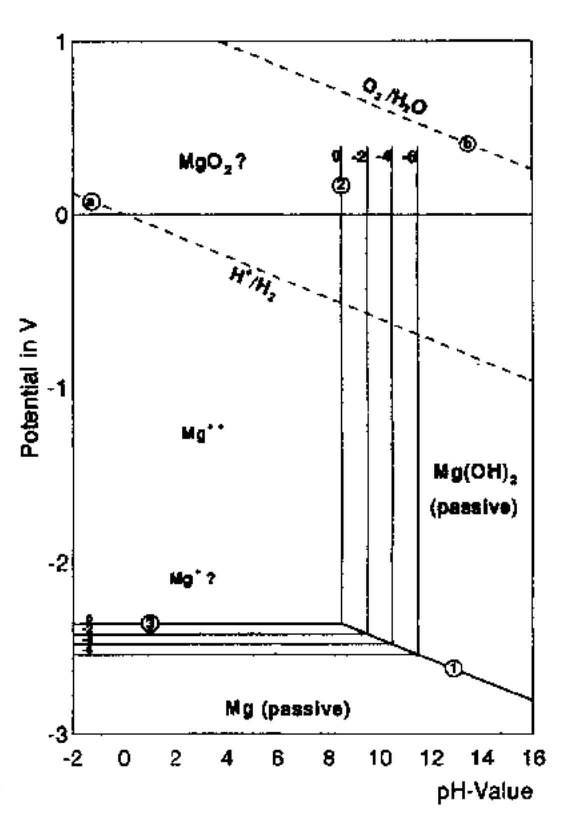


图4-8　表示在25℃水溶液中MgO膜产生不同转变产物与施加的电位和pH值关系之Pourbaix图(Pourbaix，1974)。在电位低于破折线“a”时析氢，高于“b”时放出氧，在“a”及“b”之间水不发生分解。图中数字涉及不同反应产物区边界。线旁数字表示水溶液中镁离子浓度的对数值

· p. 129 ·

镁合金的腐蚀行为与冶金、显微组织及合金元素有很大关系。一定的杂质急剧降低镁的耐蚀性。使诸如铁、铜及镍等杂质降低到图4-10中所示的水平以下，可改善镁在3% NaCl溶液中以及在盐雾试验中的腐蚀速率(Hanawalt等，1942；Reichek等，1985；Olsen，1992)。Reichek等人(1985)报道，镍的容许极限随冷速而增加，而铁的容许极限相当于一个常数值，即锰含量的3.2%且与铸造条件无关。有铝时，铁的容许极限降低大约达一个

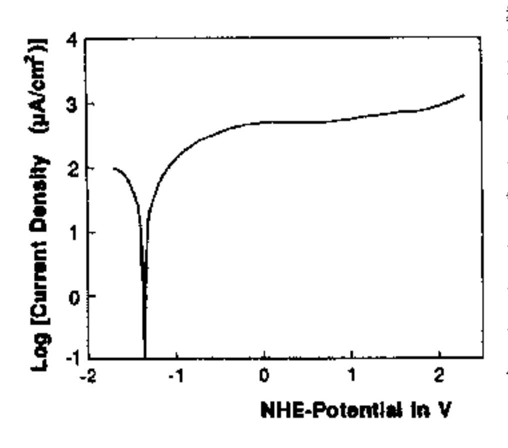


图 4-9 在 0.003M $Mg(OH)_2$ 溶液中 AM30 镁合金极化曲线，通气，$T=30℃$，极化速率=1.2V/h

数量级，有人认为(Froats 等，1987)这是由于相当低的固溶度使细小的金属间化合物得以生成之故。这些化合物起微电池作用，因而使水迅速发生阴极还原。Robinson 及 George(1954)认为，锰分布于铁质点周围降低镁的腐蚀速率，因为镁与锰间的电位低于镁与铁之间的电位。铁只是以夹杂物方式存在时才对镁的耐蚀性有害。若铁原子在镁中均匀分布可导致钝化，因而可改善耐蚀性能(Akavipat 等，1985，见 4.4.8)。其它合金元素对耐蚀性的影响要小得多(图 4-11，Hanawalf 等，1942；也见表 4-8)。然而，银及钙对镁的耐蚀性也很有害。加入稀土元素(RE)及钇可改善镁的耐蚀性。稀土元素的标准电位与镁的电位值近似，因而使生成的稀土化合物电化学活性较低(Bühler，1990)。在 RS 工艺的 Mg-RE 合金中，由于 RE 表面富集因而改善了耐蚀性能(Krishnamurthy 等，1988)。热处理及晶粒尺寸对高纯 AZ91E 腐蚀速率的影响示于表4-4。在热处理状态下 AZ91E 腐蚀速率随晶粒尺寸减小而降低，但铸态则增加。

• p.130 •

表 4-4 "高纯"AZ91E 标准腐蚀速率与热处理[a] 和晶粒尺寸的关系(Froats 等，1987)

合金 AZ91E	晶粒尺寸 (μm)	Mn,Fe 含量 Mn (%)	Fe[b]	腐蚀速率(mm/y) F	T4	T6	T5
未处理的	146	0.23	0.008	0.64	4	0.15	0.12
去气并晶粒细化的	78	0.26	0.008	2.2	1.7	0.12	0.12
未处理的	160	0.33	0.004	0.35	3	0.22	0.12
去气并晶粒细化的	73	0.35	0.004	0.72	0.82	0.1	0.1

a. T4：410℃加热 16h 淬火；T5：215℃ 4 h；T6：410℃加热 16h 淬火+ 215℃ 4h；F：铸态；b. 分析的 Mn 含量分数

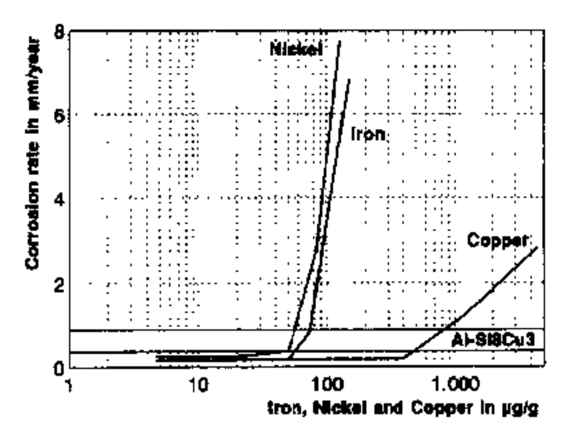


图 4-10 在标准盐雾试验中镍，铁和镏杂质对压铸 AZ91 腐蚀速率的影响

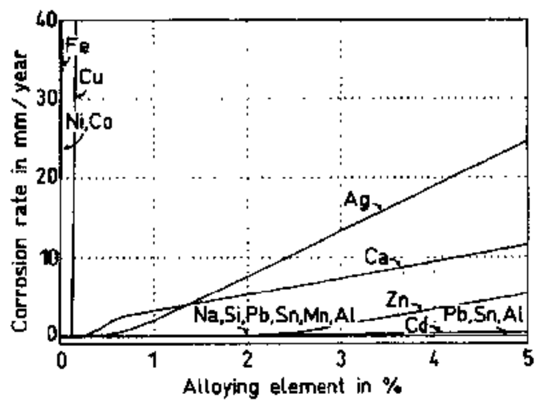


图 4-11 合金元素对镁腐蚀速率的影响。浸入 3% NaCl 溶液中确定腐蚀速率(Hanawalt 等，1942)

镁的腐蚀行为随环境而变。无盐分的大气不侵蚀镁合金而且会在表面生成一层灰色保护膜。在农村及工业大气中镁发生中等侵蚀。氯化物污染表面会破坏表面膜。氯化镁在水及酸性物质中有高的溶解度,会导致阳极区集累,因而形成微电池造成严重局部侵蚀。在静止的淡水中,镁的腐蚀行为类似于在大气中,例如100℃纯水中,AZ91合金的标准腐蚀速率为0.25－0.5mm/year(Bothwell,1967)。盐,尤其是氯化物增大腐蚀速率。但是氟化物生成不溶的氟化镁,因而不产生明显腐蚀。铬酸盐,钒酸盐,磷酸盐以及一些其它物质生成保护膜,因而可阻碍腐蚀。

镁对各种化学制剂有良好的稳定性。它耐稀碱溶液。但是,除氢氟酸及H_2CrO_4外,酸溶液均迅速侵蚀镁。镁是众所周知的阴极保护用牺牲阳极。镁与导电材料直接接触生成宏观电池,但可用隔离潮湿及去湿来抑制。镁合金表面改性可保护合金免遭腐蚀,例如,Murray及Hillis(1990)提出了可用的无机及/或有机涂层。改善镁腐蚀性能的新颖非平衡方法是快速凝固工艺及表面合金化(见4.4.8节)。

4.2.4 与工程有关的其它性质

多晶镁20℃时电阻率ρ为$4.46\times10^{-8}\Omega\cdot m$(Kirk-Othmer,1981),大约为铜的三倍。镁单晶的电阻率比值ρ_c/ρ_a为0.83(Roberts,1960)。

·p.131·

与大部分其它结构材料比较,镁的热膨胀相当大。线热膨胀系数(CTE)由室温的25×10^{-6}/K增加到527℃的30×10^{-6}/K,约比铝的相应值大10%。单晶镁沿a轴及c轴之热膨胀系数差别小,膨胀率比值CTE_a/CTE_b为0.96。从熔点至室温,固态镁的线收缩为1.9%。

镁合金有高阻尼本领。比阻尼本领定义为材料振动每周期吸收的能量与每周期总能量之比值。铸造纯镁具有的最大值因合金添加剂、强化处理及加工而降低。低合金铸镁具有较铸铁更好的比阻尼本领(Emley,1966)。表4-5中列出了镁的比阻尼本领的一些资料。

表4-5 某些镁合金的比阻尼本领
(Housh等,1990)

合金	状态[a]	比阻尼本领(%)	
		14MPa	35MPa
AM60	F	13	52
AS21	F	33	60
AS41	F	13	44
AZ91	F	5	29
K1A	F	49	66
EZ33	T5	5	22
ZE41	T5	2	2
Al356	T6	0.5	1.2
铸铁	F	5	17

a. F:制造态;T5:仅人工时效;T6:固溶处理及人工时效.

镁是所有结构金属中最易机械加工的,除钻孔

表4-6 不同材料的机械加工能力(Kato等,1992;Magnesium Die Casting Manual,1993)

材料	切削能(kW/m s)		
	车削	钻孔	磨
镁合金	1.95	1.95	1.95
铝合金	3.1	1.95	4.2
铜合金	8.1－12.8	6.1－10	8.1－12.8
钛合金	15.3	13.9	13.9
低碳钢	13.9—43.1	12.8—32.8	13.9—32.8
铸铁	8.9—17.8	12.8—20.3	7.5—13.9
SUS 304(18-8)[a]	16.4—17.8	13.9—15.3	17.8—18.9

a. SUS 304(18-8)=AISI 304(不锈钢).

外，加工镁基合金所需能量只接近铝基合金的一半(表 4-6)。切削尺寸相当小有助于计算机控制镁及镁合金的切削过程。与铝合金相比，切削镁合金使硬质合金工具寿命提高 5—10 倍。切削过的镁表面通常是光滑的，在工具速度低于 1000m/min 时无需借助润滑。但是为了避免燃烧以及研究工具速度高达 7500m/min 时镁合金的可切削能力，建议采用润滑剂。以后的再生工序构成现有合金屑转换方案的一部分(见 4.6 节)。

4.2.5 优点及局限性概述

• p.132 •

镁及其合金的基本优点及局限性归纳于表 4-7 中。读者在随后的 4.3—4.5 节中会发现，为了去除这些局限性并更有效地探索镁的优点，正在进行大量的研究工作。

表 4-7 镁及其合金的基本优点和局限性

优点	局限性
最轻的结构材料(合金密度 ρ 为 1400—1900 kg/m³)	已有的合金系列数量少
由于热量低铸造生产率高	少量变形合金及制品
与低碳钢相容，因而低碳钢可作为坩锅，管道等材料	有某些合金元素的熔体具有高度活性
与其他结构材料比较切削更快耗能较少	与其他金属材料比较低刚度
高比强	与其他金属材料比热膨胀高
高阻尼本领	通常，I/M 生产的合金较大部分铝合金更易腐蚀
较铁腐蚀较小	普遍认为易燃烧及腐蚀
完全可再生	不存在再生金属市场

4.3 镁合金及其应用

4.3.1 平衡合金化

常规镁合金的开发和应用始于本世纪 20 年代并在 20 世纪 30 年代晚期达到高峰。镁合金第二个高峰在 20 世纪 50 年代(Serve，1962)。近 40 年来，镁合金的发展则较钢和铝迟缓。部分原因是出现了塑料及纤维增强塑料，这些材料与迄今为止已开发的常规镁合金相竞争。

常规镁合金以固溶硬化及/或沉淀硬化而强化。若溶剂与溶质原子半径差不大于 15%(见 Carapella，1945)则会生成宽广的固溶体。图 4-12 表示与镁有关的元素的原子半径及它们在固态镁中的最大溶解度。若控制宽广固溶体的其它因素，包括晶体结构、相同原子价及电化学因素是有利的，则原子尺寸差愈大，固溶度愈有限(Carapella，1945)。当原子价愈不相等时，固溶度愈倾向于有限。若原子尺寸有利，那么对大固溶度最主要的限制是镁的强正电性(Carapella，1945)。在镁中有最大固溶度的是周期表 Ⅱ B 族元素，即密排六方的锌和镉。在高温(>253℃)下只有镉与镁生成连续固溶体。

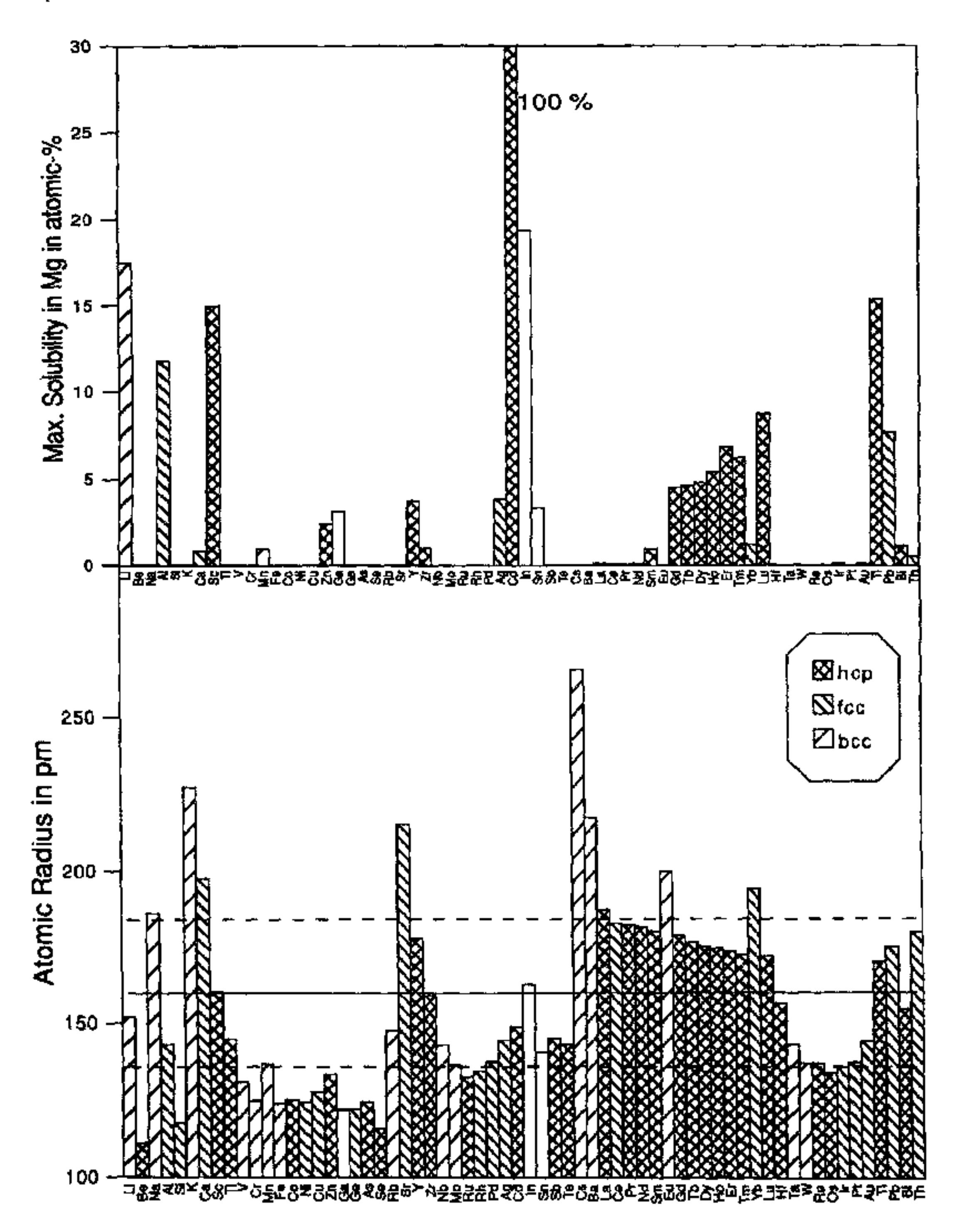


图 4-12　元素的原子半径（下图）及它们在固态镁中的最大溶解度（下图）。水平实线表示镁的原子半径，水平虚线表示偏离镁原子半径±15%

为达到有效的固溶硬化，溶质与溶剂原子半径差应尽可能大。若合金元素的固溶度高于大约 0.5at%且原子半径差足够大的话，常可期望得到明显的固溶硬化效应。沉淀硬化要求固溶度随温度降低而减少，并且生成的沉淀产物在材料使用温度必须稳定。镁是相当

正电性的，会与大部分合金元素生成金属间化合物。随合金元素的电负性增加，化合物的稳定性有增加趋势(Carapella，1945)。沉淀序列常开始于小的共格质点，在高温下长大和/或粗化并失去共格性(Polmear，1992)。一些重要的合金元素是非常贵的，例如稀土元素、钇和银，因而它们限于用在特定场合。最普遍应用的合金元素是铝、锌、锰及锆。稀土金属及钇用于高温条件。表 4-8 概括了镁中几种普通合金元素的影响。

表 4-8 几种合金元素对镁的一般影响

合金元素	熔炼及铸造性质	力学及工艺性能	I/M 法生产的合金腐蚀行为
Ag		在同时加入稀土时改善高温抗拉和蠕变性能	对腐蚀行为不利
Al	改善铸造性能，有形成显微缩松的倾向	固溶强化元素，低温下(<120℃)沉淀硬化	较小的影响
Be	在很低浓度(<30 ppm)时，明显降低熔体表面的氧化，导致粗大晶粒		
Ca	有效的晶粒细化作用，可稍抑制熔融金属的氧化	改善蠕变性能	对腐蚀行为不利
Cu	易形成金属玻璃的合金系，改善铸造性能		对腐蚀行为不利，必须限制
Fe	镁与低碳钢坩埚几乎不反应		对腐蚀行为不利，必须限制
Li	增大蒸发及燃烧危险，只能在有保获的及密封的炉中熔炼	在室温下固溶强化元素降低密度，增加延性	强烈地降低腐蚀性质，必须包覆以防潮湿
Mn	以沉淀 Fe-Mn 化合物来控制 Fe 含量，细化沉淀产物	增大蠕变抗力	由于控制铁的作用而改善腐蚀行为
Ni	易形成金属玻璃的合金系		对腐蚀行为不利，必须限制
Rare earths	改善铸造性能，减少显微缩松	在室温和高温下固溶强化和沉淀硬化；改善高温抗拉及蠕变性能	改善腐蚀行为

续表

合金元素	熔炼及铸造性质	力学及工艺性能	I/M 法生产的合金腐蚀行为
Si	降低铸造性能，与许多其他合金元素形成稳定的硅化物，与 Al、Zn、及 Ag 相容，弱的晶粒细化剂	改善蠕变性能	有害
Th	抑止显微缩松	改善高温抗拉及蠕变性能，改善延性，最有效的合金元素	
Y	晶粒细化作用	改善高温抗拉及蠕变性能	改善腐蚀行为
Zn	增加熔体流动性，弱的晶粒细化剂，有形成显微缩松倾向	沉淀硬化，改善室温强度，如不加入 Zr 则有脆化及热脆倾向	较小影响，加入足量的 Zr 可补偿 Cu 的有害影响
Zr	最有效的晶粒细化剂与 Si、Al 及 Mn 不相容，从熔体中清除 Fe、Al、及 Si	稍改善室温下抗拉性能	

• p. 134 •

目前，三种主要合金系是镁-铝合金、镁-锌合金及镁-稀土金属合金。当前镁不具备像铝或锌那样一个丰富的合金系列，对合金开发需要新的刺激。最近的研究包括用微合金化去重新设计现有镁合金，即加入微量表面活性元素如钙、锶、钡或锑、锡、铅和铋。对高温来说，已开发了加有稀土元素的新型镁合金。

4.3.1.1　铸造镁合金

镁合金主要用于汽车零件、机件壳罩和电气构件，用压铸工艺生产。压铸工艺的共同优点是：高生产率，高精度，好的铸造表面，优良的凝固组织以及可生产出薄壁及复杂形状的铸件。压铸镁合金因模型充填时的飞溅容易产生气孔。压铸工艺对制造厚壁铸件不是非常适合的。

压铸可利用镁的一定特性，诸如轻质、高比强、良好的切削性能、高阻尼本领、好的铸造性以及低熔点和低的熔化能量。

• p. 135 •

表 4-9 表示了典型的压铸合金，其物理性能列于表 4-10。压铸镁合金为 Mg-Al 系合金。用铝合金化使这些合金强化并具有好的铸造性能。为易于压铸，需含铝量超过 3%。锌亦用于强化镁合金，但当含量超过 2%时有热裂倾向。锰生成 Al-Mn-Fe 化合物，此化合物(a)沉入熔体的渣中，因而降低铁含量，(b)细化显微组织。镍、铁及铜对 Mg-Al 合金耐蚀性有害(见 4.2.3 节)。严格控制铁含量及 Fe/Mn 比会明显改善铸造镁材的耐蚀性。这些合金称之为“高纯”(HP)合金。图 4-13 说明了这些杂质对在标准盐雾腐蚀试验中腐蚀速

表 4-9 镁压铸合金的化学成分

合金	Al	Zn	Si	Mn	Re	Cu	Fe	Ni	Others	Mg
AM20	1.7—2.2	0.1 max	0.1 max	0.5min		0.008max	0.004max	0.001max	0.01max	其余
AM50	4.5—6.3	0.1 max	0.1 max	0.27min		0.008max	0.004max	0.001max	0.01max	其余
AM60B[a]	5.7—6.3	0.20 max	0.05 max	0.27min		0.008max	0.004max	0.001max	0.01max	其余
AM60B[b]	5.5—6.5	0.22 max	0.10 max	0.25min		0.010max	0.005max	0.002max	0.02max	其余
AS41A[a]	3.7—4.8	0.10 max	0.60—1.4	0.22—0.48		0.04max		0.01max	0.30max	其余
AS41A[b]	3.5—5.0	0.12 max	0.50—1.5	0.20—0.50		0.06max		0.03max	0.30max	其余
AZ91D[a]	8.5—9.5	0.45—0.90	0.05 max	0.17min		0.015max	0.004max	0.001max	0.01max	其余
AZ91D[b]	8.3—9.7	0.35—1.0	0.10 max	0.15min		0.030max	0.005max	0.002max	0.02max	其余
AE42[a]	3.6—4.4	0.20 max		0.27min	2.0—3.0	0.04max	0.004max	0.004max	0.01max	其余
AE42[b]	3.4—4.6	0.22 max		0.25min	1.8—3.0	0.05max	0.005max	0.005max	0.02max	其余
ZC63		5.5—6.5		0.25—0.75		2.4—3.0				

a. 铸锭(ASTM B-93)； b. 铸造材料(ASTM B-94).

率的影响。对杂质的限制使 AZ91 的耐蚀性比"老"AZ91 改善了大约 30 倍。AZ91HP 的腐蚀速率低于铝合金 Al-Si9Cu3。

• p.136 •

表 4-10 说明镁合金的比重及单位体积熔化能非常低。这是镁合金的优点，但在铸件设计上造成一些困难。

表 4-10　镁压铸合金的物理性能

性能	AM60	AS41	AZ91	ADC12[a]	ZDC2[b]
比重，g/cm^3	1.78	1.78	1.81	2.8	6.6
凝固范围，℃	610－510	620－562	596－568	582－516	387－381
比热，J/(kg·K)		1.01	0.98	0.96	0.42
热导率，W/(m·K)	61	67	52	100	113
热膨胀系数，10^{-6}/K	26	26	26	21	27
熔化热，kJ/kg			372.4	389.1	100.4

a. 压铸铝合金；b. 压铸锌合金.

镁压铸时，熔体的铸造温度 AZ91 为 650 及 680℃之间，AM60 为 670－685℃，而 AS41 为 665－680℃。将 AZ91 由室温加热至高于熔化温度 50℃所需能量为 480kcal/dm^3；此数值为 ADC12(Al-Si12CuFe)压铸铝合金的 77%。

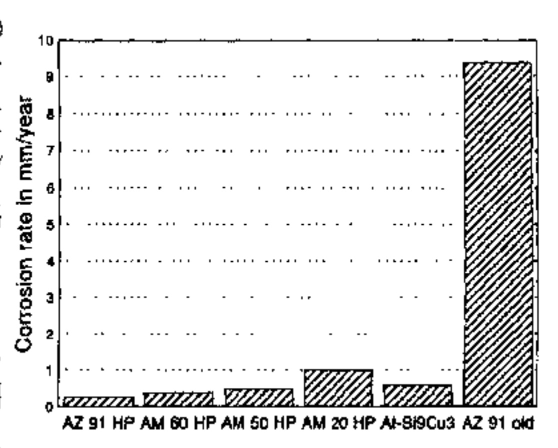


图 4-13　各种高纯(HP)镁合金在标准盐雾试验中的腐蚀速率。作为比较列出了铝合金 Al-Si9Cu3 及"老"镁合金 AZ91 的数据

• p.137 •

压铸镁合金习惯用某种熔剂保护熔炼。典型的熔剂盐混合物可以 DOW230 为例(KCl55Vol%，$MgCl_2$34Vol%、$CaCl_2$9Vol%，$CaF_2$2Vol%)。硫粉也施加于镁熔体上以抑制燃烧。目前，用含 SF_6 的气体混合物保护镁熔体。这消除了在铸造材料中熔剂夹杂，也会明显改善压铸材料的耐蚀性。典型的混合保护气体为(Magnesium Die Casting Manual，1993)：

(1) AZ91D　650－705℃　空气＋0.2%SF_6(均为 Vol%)

(2) AZ91D　650－705℃　75%空气＋25%CO_2＋0.2%SF_6

(3) AZ91D　705－760℃　50%空气＋50%CO_2＋0.3%SF_6

SF_6 超过 0.5%时，不会进一步明显改善对镁熔体的保护，而会使模具、模室及坩埚受到侵蚀。镁合金中加入少量铍对阻止燃烧非常有效，压铸镁合金中常加入的铍量为 5－10μg/g。

目前用的压铸法采用热室及冷室技术。在热室压机中，冲头处在熔体内部(图 4-14)。热室压铸的优点是：高生产率，熔体温度低、压模寿命长和熔体保护良好。但是，它的主要

缺点是机械昂贵,维修复杂且花费大。热室压铸基本上用于相对较小的镁合金零件。

在冷室压机中,冲头与熔化炉分开(图 4-15)。相应的优缺点几乎与热室压机相反。此外,为防止镁熔体氧化和燃烧,熔体从熔炉到压射缸的输运要求一特殊系统,建议用几个泵系统(Magnesium Manual,1991)。

• p. 138 •

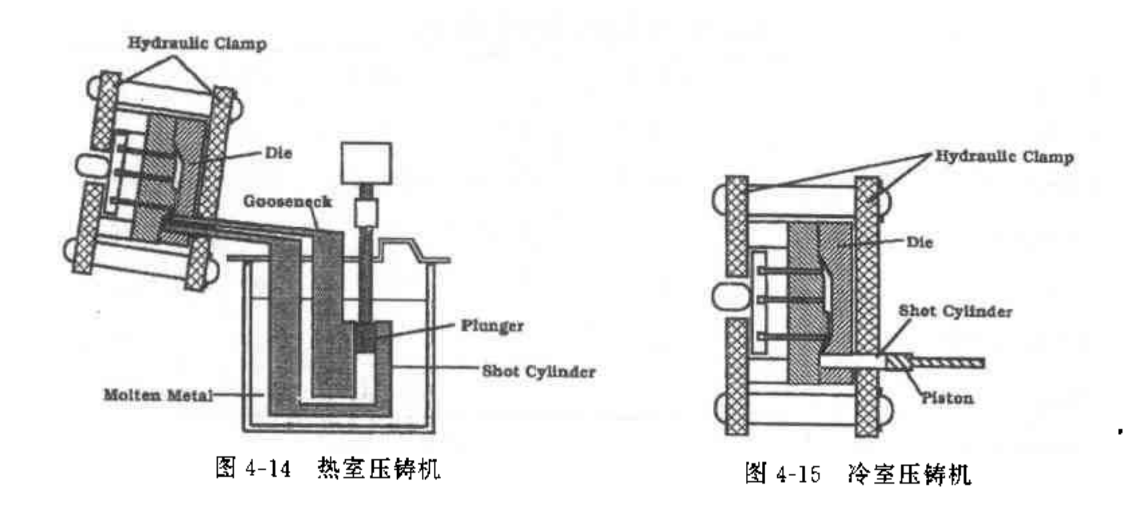


图 4-14 热室压铸机　　图 4-15 冷室压铸机

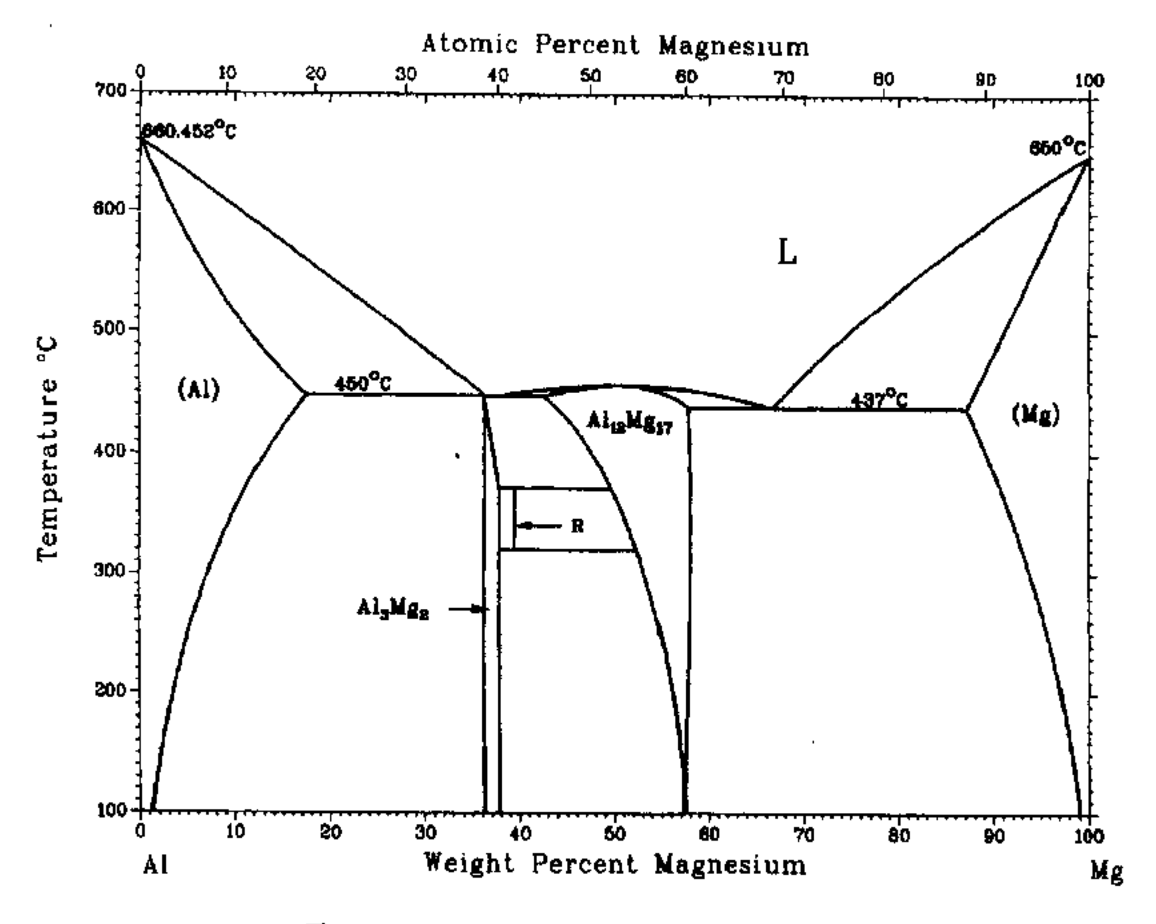


图 4-16 Al-Mg 二元合金相图(Massalski 等,1990)

新的压铸技术如真空压铸(Pennington,1993)及挤压压铸近来已应用于镁合金(Chadwick 和 Bloyce,1992)。后者主要用于制造镁基复合材料(见 4.5 节)。

为了说明 AZ 基镁合金的显微组织,图 4-16 表示了 Mg-Al 二元相图(Massalski 等,1990)。共晶温度为 437℃,在该温度下,铝的最大溶解度为 12.7%。溶解度随温度降低而减少。例如,在 200℃,密排六方的镁可溶解 3.2%Al。铸态 AZ91 的显微组织由 α 镁固溶体及枝晶间的 $Mg_{17}Al_{12}$ 金属间相组成。压铸镁合金含锌 1%—3%以及<1%的锰,两者对显微组织影响不大。

• p. 139 •

图 4-17 表示压铸 AZ91 合金的显微组织。为比较起见,图 4-18 及图 4-19 分别表示石

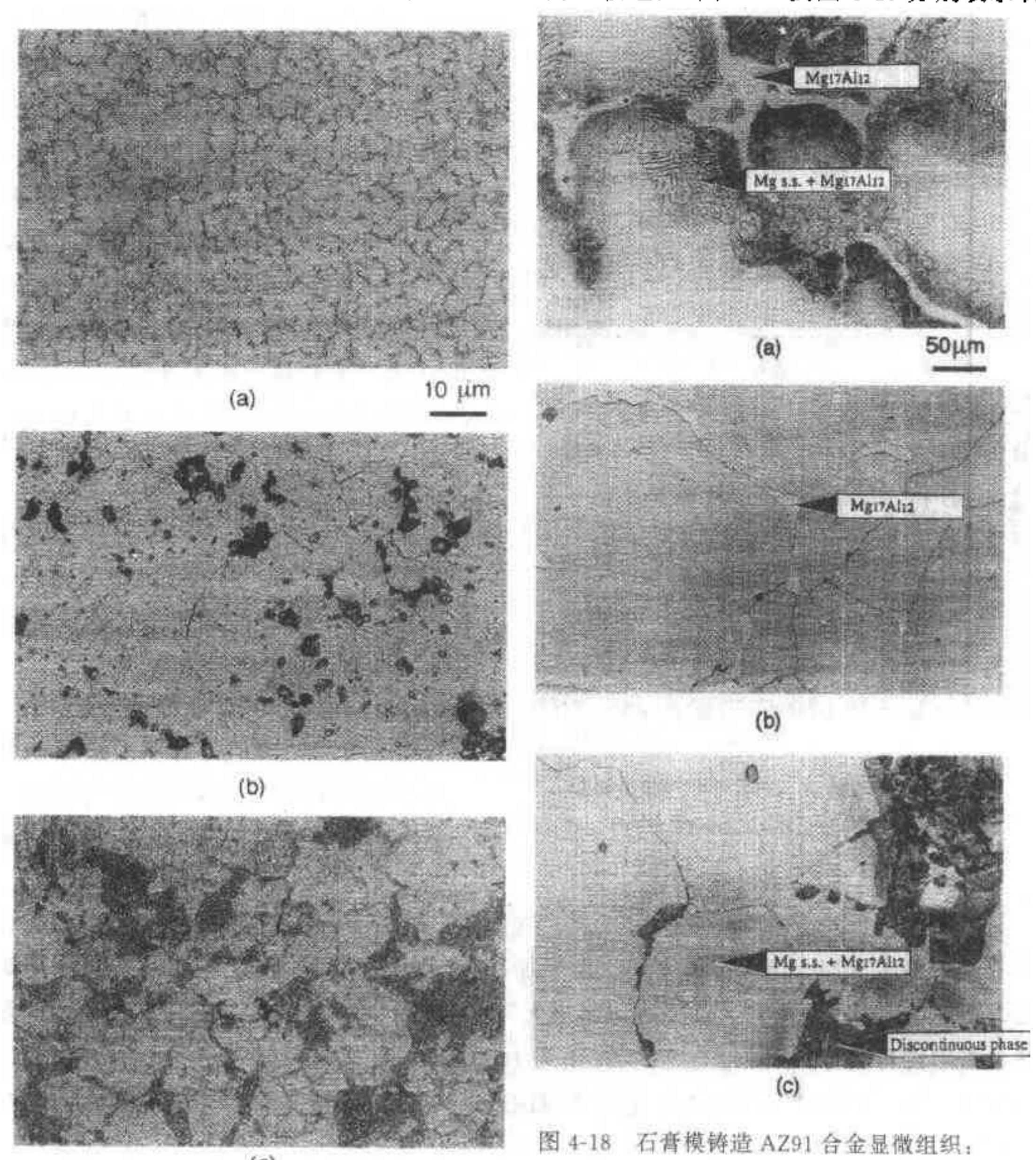
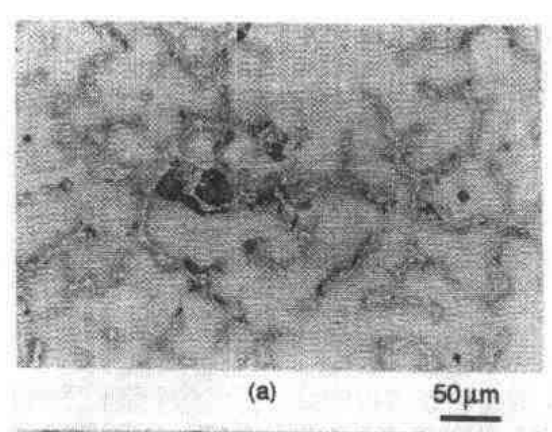
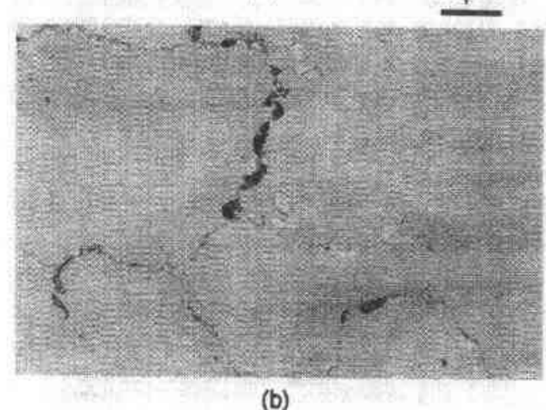


图 4-17　压铸 AZ91 合金显微组织:(a)铸态,(b) T4 处理后,(c)T6 处理后(处理细节见表 4-4)

图 4-18　石膏模铸造 AZ91 合金显微组织:(a)铸态,(b)T4 处理后,(c)T6 处理后(经 M. Pekgüleryüz,ITM 同意)





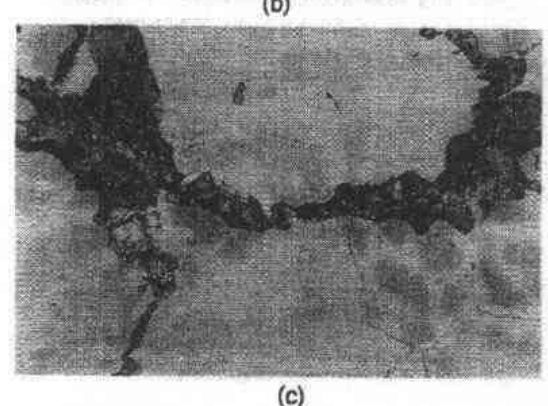


图 4-19 砂模铸造 AZ91 合金的显微组织：(a) 铸态，(b)T4 处理后，(c)T6 处理后(经 M. Pekgüleryüz、ITM 同意)

膏模及砂模铸造的 AZ91 合金显微组织。压铸工艺冷却速度相对较高，因而导致非平衡组织。铸态组织出现镁固溶体贫铝(镁枝晶)及富铝(已凝固的剩余液体)区偏析。T6 处理(表 4-4)后，在晶界上由富铝区发生不连续脱溶。缓慢凝固的铸件(图 4-18a 及 4-19a)晶界上的白色相为中间相 $Mg_{17}Al_{12}$。富铝区在白色 $Mg_{17}Al_{12}$相周围。当进一步冷却时，在铝已过饱和的区域中产生层状的 $Mg_{17}Al_{12}$沉淀相。大部分 $Mg_{17}Al_{12}$偏析及大部分细小 $Mg_{17}Al_{12}$沉淀产物在随后固溶处理时溶解(图 4-18b 及 4-19b)。时效后观察到连续及不连续魏氏组织形貌(Widmanstättenlike)两种脱溶产物(图 4-18c 及 4-19c)。连续脱溶产生于晶粒内部，其沉淀产物分布在镁基固溶体的{0001}及{1120}面上。不连续脱溶始于晶界，若时效温度低于 300℃则不连续脱溶占主导地位。Mg-Al 合金时效早期的研究证明(Fox 和 Lardner，1943；Leontis 和 Nelson，1951)：

• p. 140 •

(1) 抑制不连续脱溶并加速连续脱溶以改善强度；
(2) 人工时效后增大冷却速度以增大连续脱溶对不连续脱溶的比值；
(3) 使沉淀产物进一步细化以改善强度；
(4) 更细沉淀产物的条件是更低的时效温度，更短的时效时间及更低的含铝量；
(5) 无任何证据表明基体与上述沉淀产物间存在共格关系。

压铸镁合金的力学性能列于表 4-11。这些值是对标准的压铸条件而言的，镁铸造材料的实际强度可能与这些数值不同。由于加有锌，AZ91 室温下有高强度，但以牺牲至断裂(E_A)的伸长率为代价。AM 系列基本上无锌(表 4-9)，主要目的是以牺牲强度及硬度为代价而提高延展性。AM20 合金的 E_A 值为 10%左右。近来研究证明，AM 型合金可能达 20%伸长率。铝含量降低使 AM 型合金腐蚀速率稍有增加(图 4-13)。

• p. 141 •

为防止富锌区局部重熔，含锌镁合金在 300 至 350℃要求缓慢加热。AZ91 热处理的标准条件列于表 4-12。

表 4-11 镁压铸合金力学性能

性能	AM20	AM50	AM60	AS41	AZ91	ADC12[a]	ZDC2[b]
抗拉强度,(MPa)	160—210	180—220	190—230	190—230	196—255	220—320	265—304
0.2%屈服应力,(MPa)	90—120	110—140	120—150	120—150	147—167	180—220	
伸长率,(%)	8—12	5—9	4—8	3—6	0.5—3	1—3	10
布氏硬度值	40—55	50—65	55—70	60—90	65—68	70—100	82
扬氏模量,(GPa)			43		44	76	91
疲劳强度,(MPa)(5×10^7循环)			49—69	49—69	49—69	60—90	69

a. 铝压铸合金;b. 锌压铸合金.

表 4-12 不同热处理对永久模铸造镁 AZ91 合金力学性能的影响

热处理[a]	抗拉强度	屈服应力	伸长率	均匀化处理		人工时效处理	
AZ91-F	>160MPa	>70MPa					
AZ91-T4	>240MPa	>70MPa	>7%	410—420℃	16—24h		
AZ91-T5	>160MPa	>80MPa	>2%			170℃f, 16 h	215℃ f, 4h
AZ91-T6	>240MPa	>110MPa	>3%	410—420℃	16—24h	170℃f, 16 h	215℃ f, 4h

a. F:铸造态;T4:热处理并在室温时效至一稳定态位50%以上的合金元素保留在固溶体中;T5:仅人工时效;T6:固溶处理并人工时效.

图 4-20 表示压铸 AZ91 力学性能与温度的关系(Magnesium Marual,1992)。由于 $Mg_{17}Al_{12}$相热稳定性不够高,故温度高于 120℃时,压铸 AZ91 的抗拉强度降低。图 4-21 表示 AZ91 及 AS41 的蠕变性能(Mercer,1990)。

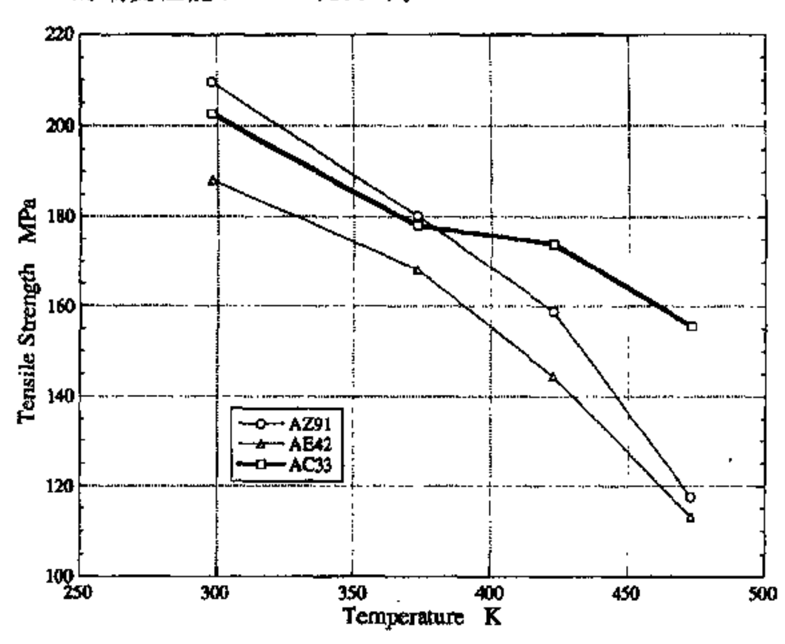


图 4-20 所选择的镁压铸合金之极限抗拉强度与温度关系(Ninomiya 等,1995)[AC33=MgAlCa33(Mg-3%Al-3%Ca-0.6%Mn)]

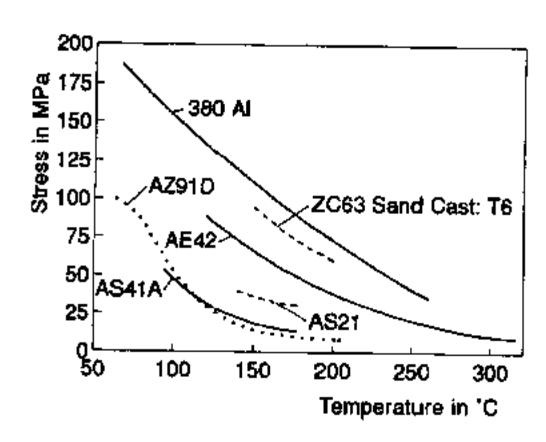


图 4-21 某些镁压铸合金 100h 后 0.1%蠕变强度与温度的关系(Mercer,1990)。ZC63 数据来自 Magnesium Elextron Ltd(经 J. King,MEL 同意)380Al 数据作为比较用

当前研究和开发的主要目标之一是在温度稍高于 200℃时工作的合金。如前所述，AZ91 合金在温度高于 120℃时强度降低。AS41 是第一个批准的该类合金，此合金目前已由 ASTM 压铸标准所认可。AS 型镁合金已用于 VW"甲壳虫"("beetle")。降低铝含量(AS21)可进一步改善蠕变性能(图 4-21)，但这种合金更难铸造。

• p. 142 •

为防止生成降低流动性和伸长率的粗大中国字形 Mg_2Si 相，AS41 的生产需相当快的凝固速率，如采用高压压铸。Pekgüleryüz 及 Avedesian(1992)已证明，加入少量钙可使砂模铸造的 AS41 组织变质并细化 Mg_2Si 相。也有报道称在 AS41 中加 0.1%Ca 改善极限抗拉强度(UTS)及伸长率。重力铸造的 AS41 也发现相同现象。图 4-22 表示未变质的及加钙变质的 AS41 显微组织。

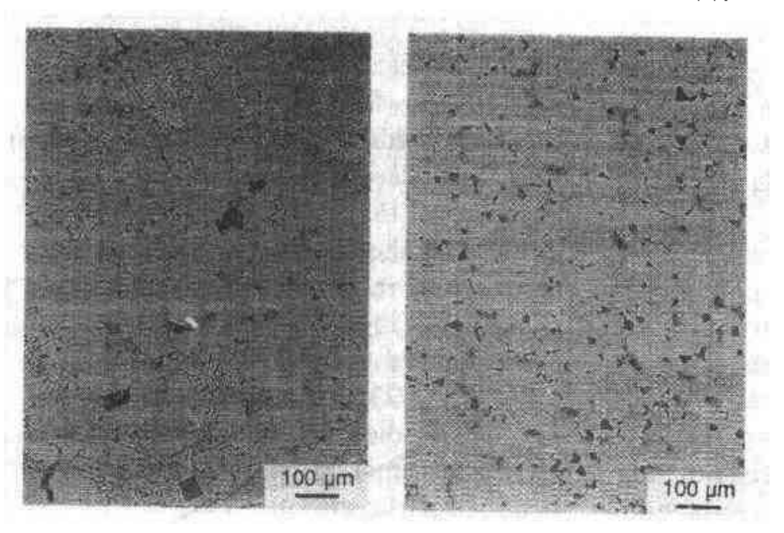


图 4-22 (a)重力铸造的 AS41 及(b)用 0.13%Ca 变质的重力铸造的 AS41 显微组织，铸态腐蚀。加入少量 Ca 后中国字形的 Mg_2Si 消失

• p. 143 •

Magnesium Elektron Ltd(MEL)采用另一种途径研究 Mg-Zn 基合金。所开发的 ZC63 合金具有更高的蠕变性能和良好的铸造性能。该合金无显微缩孔且可焊(Gwynne 等，1988)。尽管加入少量铜对镁合金耐蚀性有害，但完全热处理的 ZC63 在盐雾试验中耐蚀性较 AZ91C 更好(见 4.2.3 节，也见 Hanawalt 等，1942)。ZC63 合金可用于砂模铸造、重力模铸以及精密铸造。

北美开发了用于相同领域的 AE42 合金(Mg-4%Al-2%混合稀土-0.6%Mn)(Mercer，1990；见 4.3.1.2 节)。已完成了用此合金作汽车零件的许多试验，以及一些实际应用。为得到良好的力学性能，AE42 要求迅速凝固，如高压铸造。

Ninomiya 等人(1955)研究了 Mg-Al-Ca 合金并开发了 MgAlCa33(Mg-3%Al-3%Ca-0.6%Mn)。MgAlCa33 具有良好的压铸性能及良好的高温力学性能(图 4-20)。MgAlCa33 合金蠕变抗力优于 AE42,因为 Ca/Al 比值大于 0.8,使合金中 $Mg_{17}Al_{12}$弥散相被热稳定的 Mg_2Ca 基沉淀物大量取代(见 4.4.3.2 节)。

4.3.1.2 高温应用的镁合金

若使用温度限于大约 150—200℃,则可用大量现有的镁合金,包括 AS 及 ZC 型合金。能应用于超过 200℃温度的镁合金主要是镁-稀土基合金。

镁与大部分稀土元素形成固溶体(图 4-12)。相应的二元系的富镁角是简单共晶的,在镁中加入较贱的铈基或钕基混合稀土亦是如此。二元共晶相图说明大多数镁-稀土合金具有良好铸造性能。熔点相对较低的共晶形成晶界网络,有抑制显微孔洞(Polmear,1992)并包围镁固溶体初晶的倾向(图 4-23)。随后的时效导致穿晶粒的时效强化。由于晶间沉淀减弱了晶界滑动因而使镁-稀土合金具有优秀的蠕变性能。

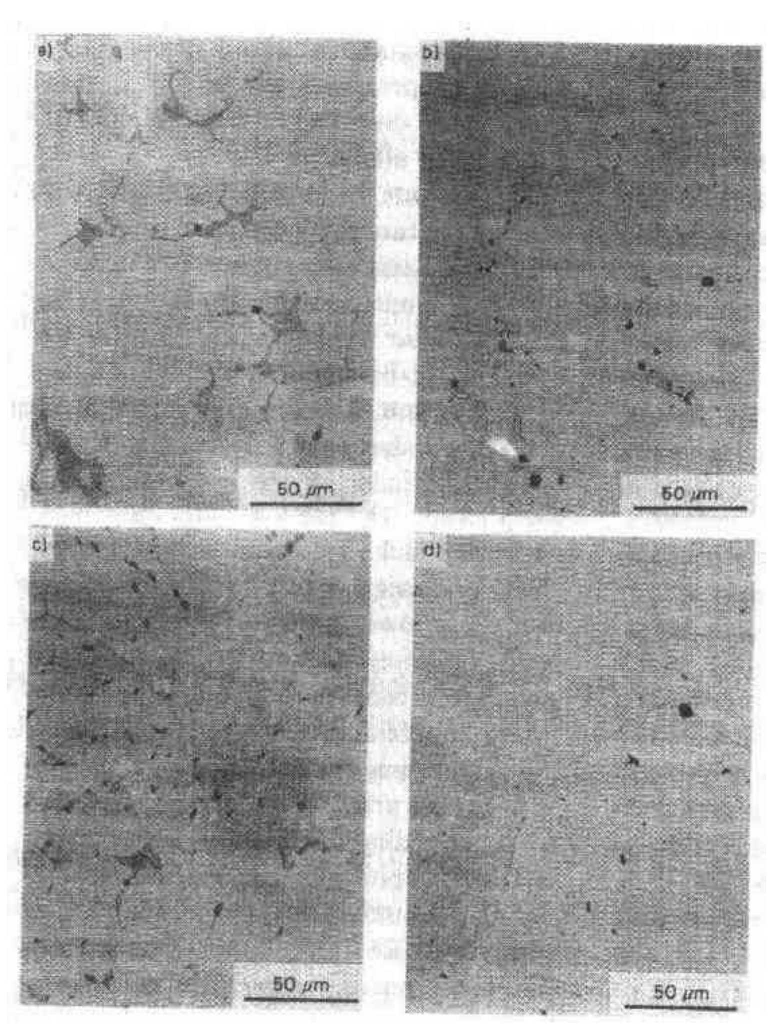


图 4-23 镁合金 WE54 及二元 Mg-3.1%Sm 在铸态及均匀化退火(T4)后的显微组织。横截面,已浸蚀;(a)WE54,铸态,永久模铸造;(b)WE54,T4;(c)Mg-3.1%Sm,铸态,永久模铸造;(d)Mg-3.1%Sm,T4

某些镁-稀土合金，如 Mg-Nd 合金的沉淀行为还不完全清楚。在低于 200℃温度下，生成共格 GP 区(见 Polmear，1992)，Mg-Nd 系中的 GP 区可能为片状形貌。在 Mg-Ag-Nd 合金中，观察到了棒状或椭球形共格沉淀相，但在 Mg-Y-Nd 系中尚未证实这种 GP 区的存在(Polmear，1992)。GP 区转变成具有 $D0_{19}$有序结构且相当于 Mg_3Nd 成分的共格六方 β''片。但后面这种沉淀物在 Mg-Al-Nd 合金中未发现。温度高于 200℃，大多数 Mg-RE 合金有半共格的 β'沉淀相，如 Mg_3Nd。过时效产生富镁的非共格脱溶产物。近来研究了相应的三元和四元系的组织和成分(参看 Ahmed 等，1992)。

• p. 144 •

Haughton 和 Prytherch 在 1937 年以及 Beck 在 1940 年报道了首批提高了高温抗拉强度的 Mg-Ce 合金。Beck 展示了 Menking 更早期(1926)的图。Leontis 后来的工作(1949)证明，高温性能按 La，Ce 及 Nd 序列提高。在 Sauerward(1947)发现了锆的晶粒细化作用后则向前跨了一大步。锆可以与银、锌、稀土金属及钍等合金元素一同加入。但铝及锰等合金元素与锆生成稳定的金属间化合物，因此在该类合金中限制用锆作为细化剂。

Sauerward 的发现导致 EK 型镁合金的开发(表 4-13)。人们发现含有钕混合稀土的铸造镁合金较之含铈混合稀土者有更好的性能。少量锌改善了室温性能。稀土金属与锌对镁合金有相反的作用。Mg-Zn 合金中加入稀土改善铸造性能和蠕变抗力，但降低抗拉性能。根据所拟使用的场合可采取一种折衷方案。据此，开发了 ZE41 及 EZ33 合金。ZE41 有高强度，用到 200℃，而 EZ33 有更高蠕变抗力，用到 250℃(Unsworth，1989)。加入锌对 Mg-RE 合金的腐蚀性能有害。

• p. 145 •

1959 年，Payne 及 Bailey 发现加入银明显改善 Mg-RE 合金的时效硬化效应。根据这些结果开发了 QE22、QH21 及 EQ21(表 4-13)等合金。此类特殊合金的开发证实了 Leontis 的研究，即加入钕基混合稀土较加入铈基混合稀土有更好的性质。加入银明显降低 Mg-RE 合金的耐蚀性。含银的 Mg-RE 合金在环境温度下显示了良好的抗拉性能(图 4-24)。温度达 200℃时，QE22 及 EQ21 具有等于或大于 175MPa 的屈服强度(图 4-24b)。高于 200℃，QE22 屈服强度迅速降低，而 EQ21 则直到 250℃仍具有优秀的强度性能。QE 合金具有良好的疲劳抗力(图 4-25)。200℃时，QE22 的疲劳强度超过 80MPa。QE 合金的蠕变强度可与 EZ33 相媲美(图 4-26)。

上述 QE 型合金具有接近于含钍镁合金的优良高温抗拉性能和蠕变抗力。钍是提高镁合金高温性能最有效的合金元素。已开发了含锌及含银的镁钍合金。但钍的低放射性限制了 Mg-Th 基合金的应用并且排除了未来应用的可能性。

• p. 146 •

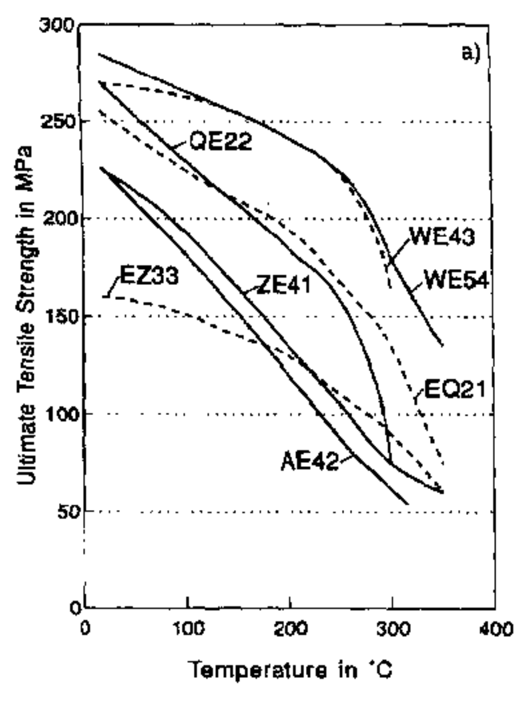
添加钇对镁的有利影响是一非常重要的发现，此发现导致一系列高温下具有高强及高蠕变性能的含钕及钇的合金(Drits 等，1979；Unsworth，1989)。WE 型合金有类似普通铸造铝合金的优秀耐蚀性。砂模铸造的 WE54 合金为一例，该合金含 4.75％－5.5％钇、1.5％－2％钕、0.4％－1.0％锆以及达 2％重稀土元素(表 4-13)。钇常以钇混合稀土形式加入，其中约 75％钇，其余为重稀土。与纯钇比较，加入此种混合稀土不影响沉淀系列，但使强度稍有下降(Gwynne 等，1988)。

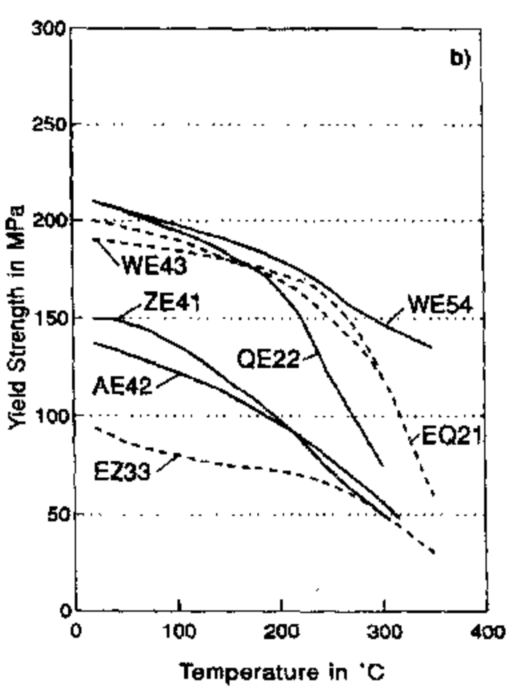
表 4-13　镁稀土合金的化学成分(%)

合金	RE	Th	Y	Ag	Zn	Mn	Zr	Cu	Ni	Others	Mg
EK30A	2.5—4.4[a]						0.2—0.4				其余
EK31A	3.5—4.0[b]						0.4—1.0				其余
HK31A		2.5—4.0			0.3max		0.4—1.0	0.1max	0.01max	0.30max	其余
HZ32A	0.1max	2.5—4.0			1.7—2.5		0.5—1.0	0.1max	0.01max	0.30max	其余
EZ33	2.5—4.0				2.0—3.1		0.5—1.0	0.10max	0.01max	0.30max	其余
ZE41A	0.75—1.75[a]				3.5—5.0	0.15max	0.4—1.0	0.10max	0.01max	0.30max	其余
EQ21	1.75—2.5[b]			1.3—1.7			0.4—1.0	0.05—0.10	0.01max	0.30max	其余
QE22	2.0—3.0[b]			2.0—3.0			4.0—1.0				其余
WE43	2.4—3.4[c]		3.7—4.3		0.2max	0.15max	0.4—1.0	0.03max	0.005max		其余
WE54	2.0—4.0[c]		4.75—5.5		0.2max	0.15max	0.4—1.0	0.03max	0.005max		其余

a. 铈镧混合稀土；b. 富 Nd 稀土；c. Nd 及重稀土.

• p. 147 •





• p. 148 •

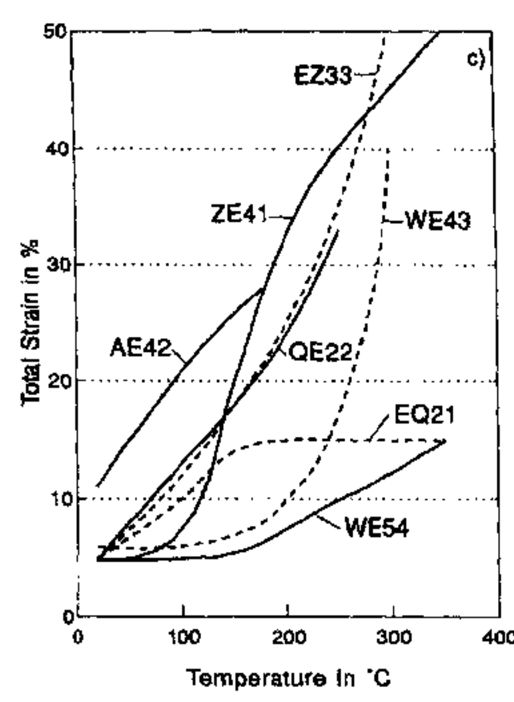


图 4-24　某些镁-稀土合金抗拉力学性能与温度的关系（T6：WE54，WE43，QE22，EQ21；T5：ZE41，EZ33；高压压铸：AE42）；(a)极限抗拉强度；(b)屈服强度；(c)总应变(经 J. King，MEL 同意)

加入钇和钕增加铸态共晶相的体积分数，造成有害的晶内偏析。随后的固溶处理目的是使共晶相溶解，但仍会残留小体积分数的钕基共晶（图 4-23）。沉淀序列（见 Ahmed 等，1992）开始于 170—200℃间，生成六方的 β''，该相为 $D0_{19}$ 超点阵结构，平行于镁基体 $\{10\bar{1}0\}$ 面，随后在 200 及 250℃间形成体心正交的 β'。这些沉淀产物也与镁基体有一位向关系。300℃以上，在晶内及晶界上生成不均匀分布的平衡的 f. c. c. β 沉淀相。

在室温及高温下，WE54 的抗拉强度、疲劳强度及蠕变强度均优良（图 4-24—4-26）且可与铸造铝合金相媲美。在稍高温度暴露 1000h 以上后，室温下 WE54 的延展性降至规范值 2%以下。在使用温度为 150℃时，β'' 沉淀相生成并与已存在的 β' 相共存（Ahmed 等，1992）。β'' 的体积分数增加使脆性增加，而 β'' 的体积分数又与时效温度和使用温度下固溶度差有关。WE43 合金含钕及钆稍低，使强度性能有些下降，但有满足要求的延展性（Gwynne 等，1988）。与其它镁合金相比，WE43 的力学性能是优秀的（图 4-24—4-26）。

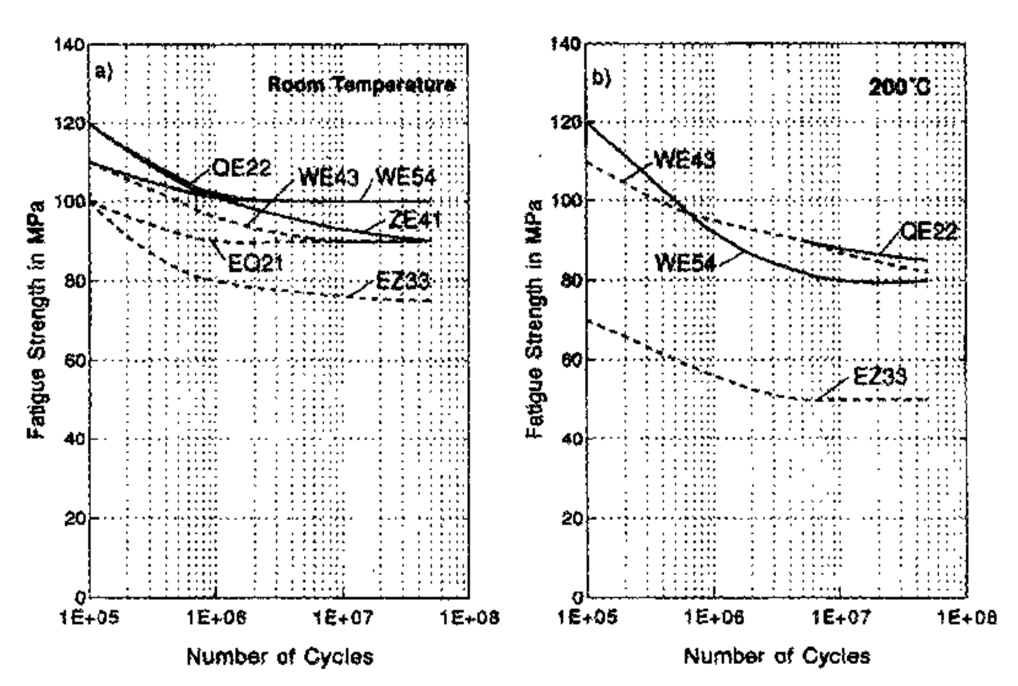


图 4-25 某些镁-稀土合金在(a)室温及(b)200℃时的疲劳强度(无缺口)(经 J. King,MEL 同意)

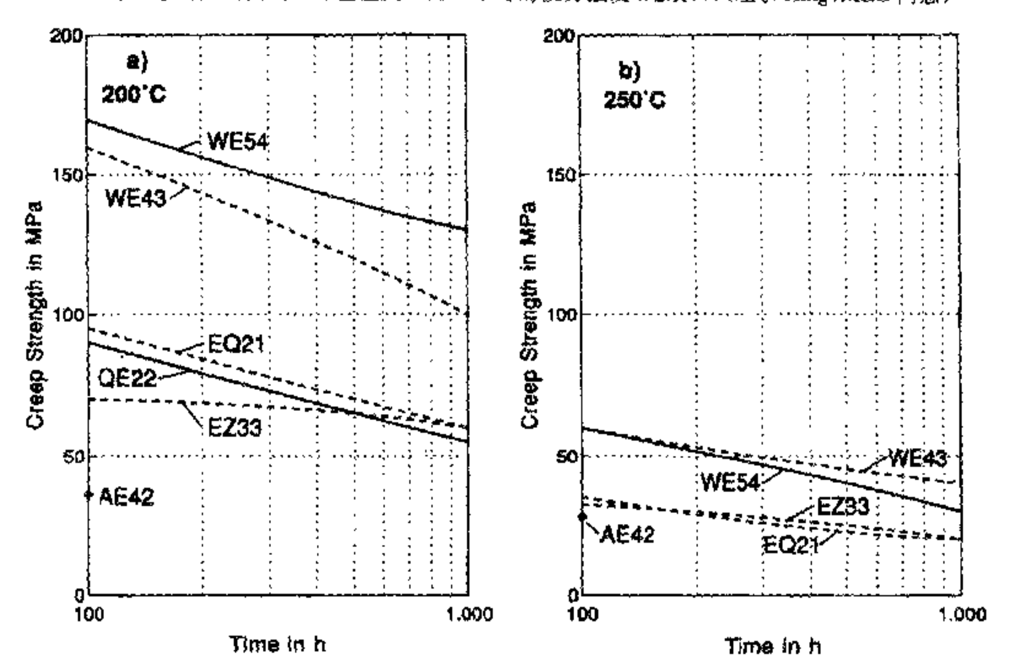


图 4-26 某些镁-稀土合金在(a)200℃及(b)250℃的蠕变强度(T6:WE54,WE43,EQ21;T5:EZ33;高压压铸:AE42)(经 J. King,MEL 同意)

WE43 用于赛车及航空如 Mc Donnell Dougles MD500 直升飞机变速器壳体(King 和 Wardlow,1993,图 4-27)。

最近时期研究了含钐(Sm)、钆(Gd)及重稀土金属的实验镁合金。对重稀土金属来说,除铒(Er)和镱(Yb)外,在镁中溶解度增加到大约 10%(图 4-12)。加入钆和镝(Dy)可

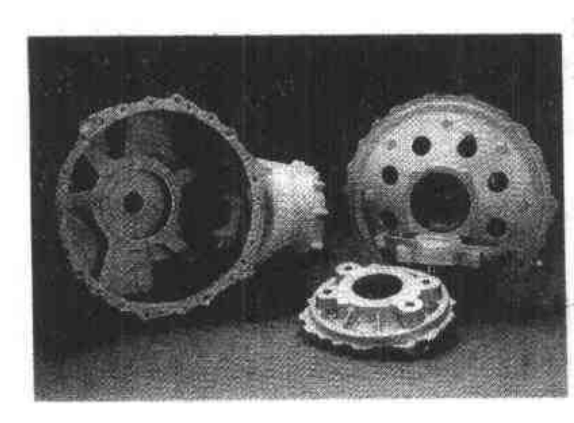


图 4-27 McDonnell Douglas MD500 直升飞机 WE43 变速器壳体(经 J. King,MEL 同意)

获得卓越的力学性能,但要达到这些性能,需要 10%以上的钆和镝。例如,图 4-28 表示了 Mg-9.4%Gd-4.8%Y-0.6%Mn 合金的拉伸实验数据(Drits 等,1979)。用户方面更具体考虑的一个障碍是稀土金属的高昂价格。

镁-钐合金是进一步研究的一个令人感兴趣的领域(见 Neite 等,1993)。钐在镁中最大溶解度为 5.7%,因而提供了良好的固溶强化及沉淀硬化。重稀土元素从钆(Gd)到镱(Yb)需要 10%以上才能达到同样硬化效应(见图 4-12)。二元 Mg-6%Sm 合金 T6 状态的抗拉强度与 WE43 相同,但其屈服强度较低(图 4-28;Drits 等,1985)。

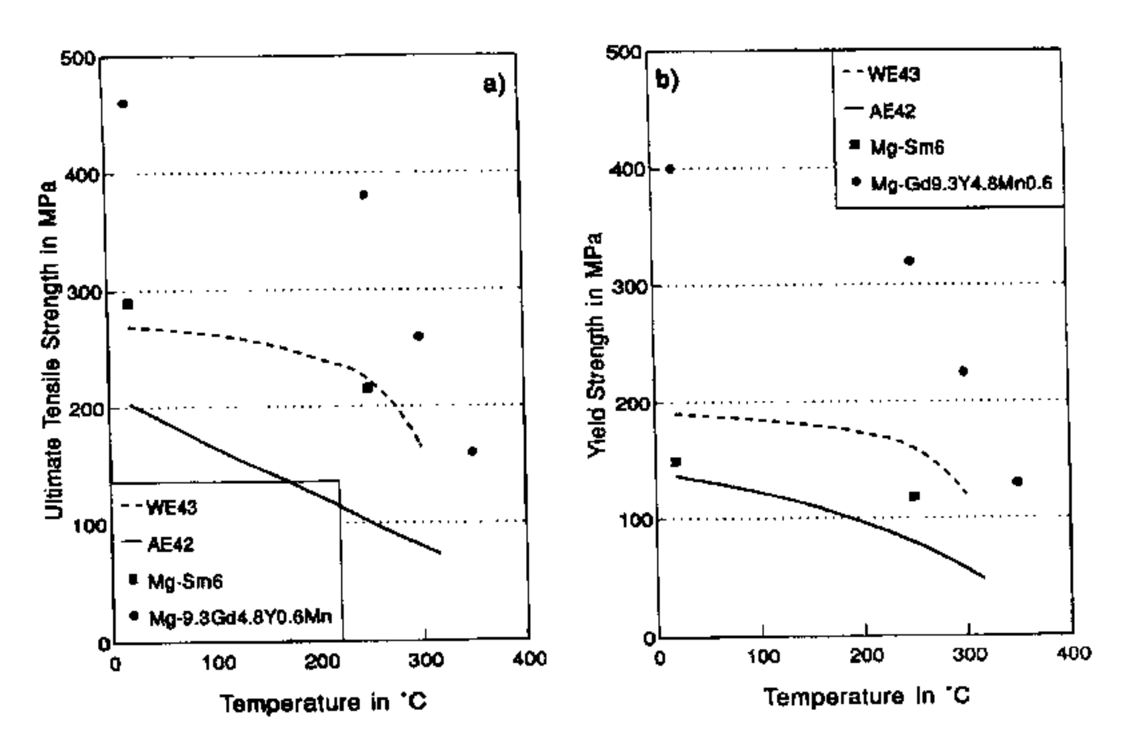


图 4-28 Mg-Sm 及 Mg-Gd 合金(T6)力学性能与温度关系。WE43 及 AE42 数据用于比较:(a)极限抗拉强度和(b)屈服强度

• p. 149 •

镁中用得最多的合金元素是铝。稀土金属与铝共存会生成非常稳定的稀土铝化物,夺取镁固溶体中的稀土元素。所以不能将这种合金元素组合用于冷却速度相当慢的工艺,例如砂模铸造或永久模重力铸造。实验证明,压铸时获得的冷却速率快到足以明显抑制铝化物生成。DOW 开发的几种 AE 型合金(Mercer,1990),利用压铸能达到快速冷却的优点来获得细小弥散的铝化物,因而使合金在达 300℃时具有良好蠕变性能(图 4-21)。AE42×1 镁合金较 AS21 蠕变强度稍高,抗拉强度类似 AS41,盐水腐蚀抗力与 AZ91D 相近,仅铸造性能较 AS41A 稍差(Baker,1992)。

Beer 等人(1992)试图开发一种用于活塞的高温 Mg-Si 合金。所研究的合金含 10—50Vol.%金属间线性化合物 Mg_2Si，该化合物在 1085℃同温度熔化。Mg_2Si 低热膨胀及高杨氏模量的优点，可补偿镁的一些缺点。因此，大体积分数的弥散 Mg_2Si 是非常有用且是人们所需求的。高的液相线温度促进形成初晶 Mg_2Si 枝晶，含稀土的孕育剂可使有八面体形貌的 Mg_2Si 晶体均匀分布(图 4-29)。进一步加入铝可强化镁基体并改善高温下的工艺性能。含 10%Si 的镁合金的杨氏模量及热膨胀系数可与普通铸造铝合金相比。这种价廉合金的构想也为温度高达 300℃时提供了一种具有高比刚度及高比强度的材料(Beer 等，1993)。

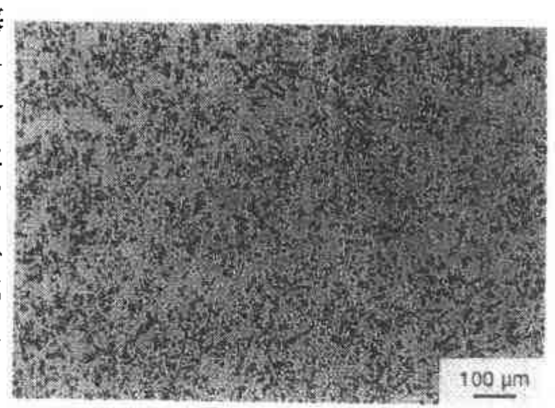


图 4-29　一种 Mg-Mg_2Si 合金的显微组织（经 Metallgesellscheft 同意）

• p. 150 •

4.3.2　变形镁合金

为使镁合金更大量的应用于结构上，必须发展变形镁制品，如轧制薄板或厚板、挤压件(棒、杆、型材及管材)和锻件。与铸造产品比较，这些变形产品具有更低成本、更高强度和延展性以及更多样化的力学性能等优点。镁的挤压技术已取得进展(Kittilsen 和 Pinfold，1992)。典型的变形镁合金成分列于表 4-14。用快凝固方法制造的变形镁合金，读者可参考 4.4 节。

• p. 151 •

4.3.2.1　加工工艺

由于密排六方的镁变形能力有限(4.2.2 节)，为了在无裂纹发生的前提下使相应坯料得到大的断面减缩，变形的起始工艺常采用热加工。热加工减少了铸坯转变为精整前最终尺寸所需的轧制道次及重新加热次数。根据合金成份不同，热轧可在 300 及 450℃间进行。一次热轧道次的压缩率为 10%—30%，热加工时因完全硬化而重新加热的次数为 0 到 5 次，依合金而异。AZ31 热轧的典型顺序如下：

(i) 板坯轧制：开轧温度范围为 425—450℃，每道次压缩率为 10%—20%，总压缩率为 90%—95%。

(ii) 卷材轧制：开轧温度 350—440℃，道次压缩率 5%—20%，总压缩率为 25%—30%，3 次中间加热。

(iii) 最终轧制达到力学性能、尺寸精度和稳定性以及表面质量最优结合，其工序为：开轧温度低于 250℃，每道次压缩率 5%，总压缩率 15%—25%，随后于大约 135℃温度退火。

表 4-15 概括了变形镁合金的典型轧制程序。

表 4-14　变形镁合金的化学成分[a]

ASTM 合金	Al	Mn	Zn	Zr	稀土	Th	Ca	Si	Cu	Ni	Fe	其它杂质	Mg
AZ31B	2.5—3.5	0.20min	0.7—1.3				0.04max	0.30max	0.05max	0.005max	0.005max	0.30max	其余
AZ31C	2.5—3.5	0.20min	0.6 1.4				0.04max	0.03max	0.10max	0.03max		0.30max	其余
AZ61A	5.8—7.2	0.15min	0.4—1.5					0.30max	0.05max	0.005max	0.005max	0.30max	其余
AZ80A	7.8—9.2	0.15min	0.2 -0.8					0.30max	0.05max	0.005max	0.005max	0.30max	其余
M1A		1.20min					0.08—0.14	0.30max	0.05max	0.03max		0.30max	其余
HM21A		0.35—0.80				1.5—2.5						0.30max	其余
HM31A		1.2				2.5—3.5						0.30max	其余
ZE10A			1.0—1.5		0.12—0.22							0.30max	其余
ZK11[b]			1.3	0.7									其余
ZK31[c]			3.0	0.7									其余
ZK60A			4.8—6.2	0.45min								0.30max	其余

a. Mass%；b. 英国合金 ZW1；c. 英国合金 ZW3.

表 4-15　镁变形合金典型轧制程序概括

合金	工序	温度(℃)	每周期压缩率(%)	每道次压缩率(%)
AZ31	板坯粗轧	425—450	90—95	10—20
	卷材中轧	350—440	25—50	5—20
	精整阶段	<250	15—25	5
M1	板坯粗轧	450—500		10—30
	卷材中轧	350—450	40—60	10—10
	精整阶段	room temperature		5
HK31	板坯粗轧	480		
	卷材中轧	480		5—7
	粗整阶段	150—250		
HM21	板坯粗轧	480—500		
	卷材中轧	375—425	30—40	3—10
	精整阶段	room temperature	26	3—5

• p. 152 •

镁的挤压与其它金属类似,商业生产用的标准挤压机吨位为 1200—15000t(Magnesium Handbook,1975)。表 4-16 概括了商业挤压合金的典型挤压程序。应注意的是,因所用加工温度不同,因而挤制品的力学性能会有很宽的范围。在 400℃以上温度挤压,挤压合金已发生再结晶。冷挤常在 300℃以下进行,此时在材料内部保留了许多冷加工的显微组织特征,如高密度位错或孪生组织。在再结晶温度以下的温度挤压可使挤压制品获得更好的力学性能(表 4-17)。挤压温度从 430℃降至 380℃,则使 AZ31 的抗拉强度从 245MPa 增至 300MPa,屈服强度从 150MPa 增至 230MPa,而伸长率由 14%增至 21%。然而,对纯镁来说,挤压温度对力学性能几乎无影响。

表 4-16　变形镁合金典型挤压程序概括

合金	坯料温度	挤压筒温度	挤压速度
AZ31	371—400℃	232—316℃	15—40
AZ61	371—400℃	232—288℃	7—20
AZ80	360—400℃	232—288℃	4—7
M1	416—438℃	380—388℃	20—100

表 4-17　挤压的变形镁合金力学性能与温度关系

合金	使用温度(℃)	抗拉强度(MPa)	屈服强度(MPa)	伸长率(%)
AZ31	380	300	230	21
	400	270	185	16
	430	245	150	14
M1	250	275	185	7
	430	235	135	6
纯 Mg	130	245	145	4.5
	170	240	145	4
	210	235	140	4
	280	235	140	4
	330	230	135	4

4.3.2.2　室温下的力学性能

表 4-18(Magnesium Electron Ltd.,1961;Dow Chemical Company,1964a,b,1983a,b;Smithells,1976),表 4-19(Dow Chemical Company,1965;Smithells,1976;ASM,1979;Busk,1988),表 4-20(Dow Chemical Company,1965;Smithells,1976;

ASM，1979)及表 4-21(Dow Chemical Company，1962b，1967；ASTM，1984)分别表示变形镁合金轧制板材，挤压棒材、杆材及型材，挤压管材及锻件的室温下的力学性能。

· p. 153 ·

表 4-18　镁合金轧制薄板和厚板室温下的典型力学性能

合金	状态[a]	抗拉强度 (MPa)	拉伸屈服强度 (MPa)	压缩屈服强度 (MPa)	伸长率 (%)
AZ31B	O	250－255	145－150	75－110	17－21
	H24	255－290	145－220	85－180	14－19
	H26	260－275	170－205	105－165	10－16
M1A		232	100		6
HK31A	O	220－230	115－140	90－95	17－23
	H24	255－270	200－215	150－170	9－14
HM21	T8	230－255	160－185	125－160	10－12
ZE10A	O	215－230	110－160	105－110	18－23
	H24	235－260	165－200	160－180	8－12
HZ11A	O	235	125		6
	H24	260	170		12
ZK10A		263	178	154	10
ZK30A		270	185	154	8
ZM21A	O	233	131		13

a. O：最软态(退火，再结晶)；H24：应变硬化后退火(中度，50%硬)；H26：与 H24 同，75%硬；T8：固溶处理，冷变形并高温人工时效.

表 4-19　镁合金挤压杆、棒及型材的典型室温力学性能

合金	状态[a]	抗拉强度 (MPa)	拉伸屈服强度 (MPa)	压缩屈服强度 (MPa)	伸长率 (%)
AZ10A	F	204－240	145－150	70－75	10
AZ31B or C	F	260	195－200	95－105	14－15
AZ61	F	310－315	215－230	130－145	15－17
AZ80A	F	330－340	240－250		9－12
	T5	345－380	260－275	215－240	6－8
M1A	F	225	180	125	12
HM31A	T5	305	270	160－185	10
ZC71A	T6	356	330	141	5
ZH11A	F	263	147		18
ZK10A	F	293	208		13
ZK30A	F	309	239	213	18
ZK60A	F	330－340	250－260	160－230	9－14
	T5	360－365	295－305	215－250	11－12
ZN21A	F	255	162		11

a. F：加工态；T5：人工时效；T6：固溶处理及人工时效.

表 4-20　镁合金挤压管的典型室温力学性能

合金	状态[a]	抗拉强度 (MPa)	拉伸屈服强度 (MPa)	压缩屈服强度 (MPa)	伸长率 (%)
AZ10A	F	230	145	70	8
AZ31B	F	250	165	85	12
AZ61	F	285	165	110	14
M1A	F	240	145		9
ZK10A	F	278	193		7
ZK60A	F	325	240	175	13
	T5	340	270	180	12

a. 状态符号意义如表 4-19 所示.

表 4-21　用于锻件的镁合金室温下的典型力学性能

合金	状态[a]	抗拉强度 (MPa)	拉伸屈服强度 (MPa)	压缩屈服强度 (MPa)	伸长率 (%)
AZ31B	F	260	195	85	9
AZ61B	F	195	180	115	12
AZ80A	F	315	215	170	8
	T5	345	235	195	6
	T6	345	250	185	5
EK31A	T6	290	195	155	7
HK31A	F	260	195	140	21
HM21A	T5	235	150	110	9
ZH11A	F	232	147		13
HK30A	F	309	224	193	8
ZK60A	T5	305	205	195	16
	T6	325	270	170	11

a. 状态符号意义如表 4-19 所示.

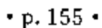
图 4-30 表示挤压的 AZ31 于室温在压缩和拉伸负荷下的典型应力-应变曲线。应注意的是，在较低挤压和轧制温度下，基面有与挤压和轧制方向平行的趋向。若晶粒够大，如 I/M 工艺的镁合金，在压缩时易平行于基面发生孪生(Emley，1966)。因面使 I/M 工艺镁合金的主要缺点为压缩屈服强度低于拉伸屈服强度，由于织构的影响，变形 I/M 镁合金这一缺点特别明显。只有在晶粒尺寸低于 10μm 时，就能使压缩屈服强度与拉伸屈服强度的比值达到 1 及 1 以上(见 4.2.2 节及 4.4.2.2 节)。

· p. 154 ·

最重要的商业变形镁合金是 AZ31B 或 AZ31C，两者区别在于容许的杂质含量。AZ31 综合有良好的强度和延展性，这主要是通过控制轧制、挤压或锻造以及在向室温冷却时有意退火或伴生退火效应保留部分加工硬化之故。镁中加铝及锌导致固溶强化并使晶粒细

化。例如，由于I/M AZ61A 较I/M AZ31 含更高的铝，因此前者是具有极好强度和延展性的挤压和锻造镁合金之一。但较高的铝含量有轧制开裂倾向，故这种合金很少以板材形式供应。

挤后的 ZK60 已发展成为一种新型的有前途的变形镁合金。较之 Mg-Al 基挤压件和锻件来说，该合金最大优点是时效后可得到超过 280 及 210MPa 的抗拉屈服强度和压缩屈服强度以及超过 10%的断裂应变。按强度-重量关系，该强度相当于时效状态的铝基 7075 或 7475 变形铝合金 420MPa 的强度值。



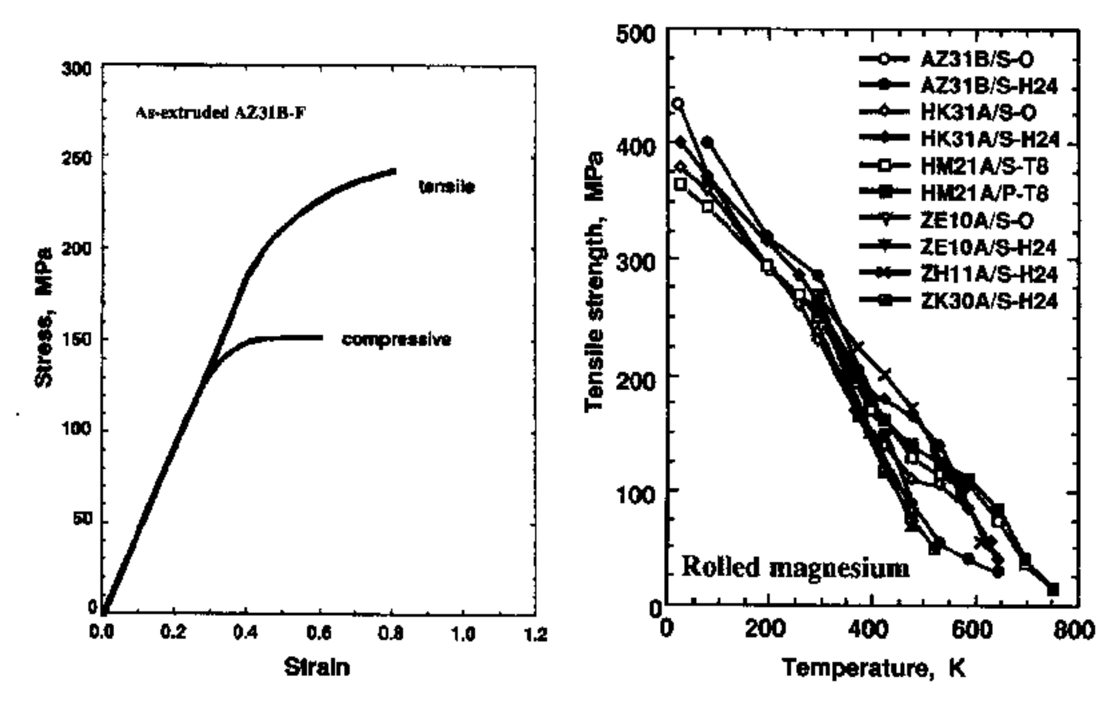


图 4-30 挤压态 AZ31B-F 合金于室温下拉伸及压缩试验时典型的真应力-应变曲线

图 4-31 镁合金板材的抗拉强度与温度的关系

4.3.2.3 高温下的力学性能

已开发了高温用的轧制和挤压镁合金，发现加入稀土金属和钍减小晶粒长大及再结晶倾向以及晶界变形能力。由 HK31A-H24 合金制得了第一块镁基合金板材。这是同成分高温铸造合金的冷加工产品。图 4-31，4-32 及 4-33 分别表示镁合金板材抗拉强度、抗拉屈服强度及断裂应变与温度的关系(Fenn 和 Lockwood，1960；Fenn，1961；Dow Chemical Company，1964a，c，1967，1983a；Smithells，1976)。图 4-34，4-35 及 4-36 分别表示 I/M 挤压的镁合金的抗拉强度、屈服强度及断裂应变与温度的关系(Dow Chemical Company，1962a，1967；Smithells，1976；ASM，1979)。温度升高，抗拉强度降低，断裂应变增加。高于 350℃时，断裂应变高达 100%以上，但应变量与合金成分有关。未发现变形镁合金的低温脆化。众所周知，含钍合金如 HM31XA 在达到大约 370℃仍有良好的高温性能。近来，开发了一些在高温度下同样强的镁-稀土金属合金，这些合金系的详情已在 4.3.1.2 节中叙述。

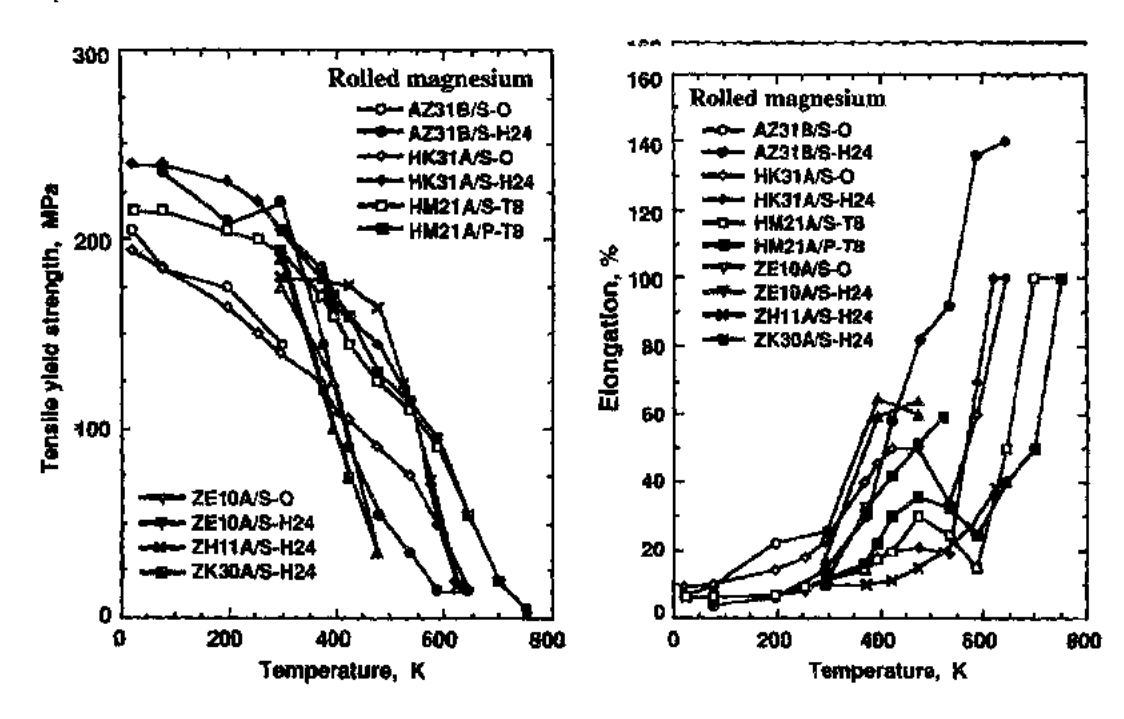


图 4-32 镁合金板材拉伸屈服强度与温度的关系

图 4-33 镁合金板材的伸长率与温度的关系

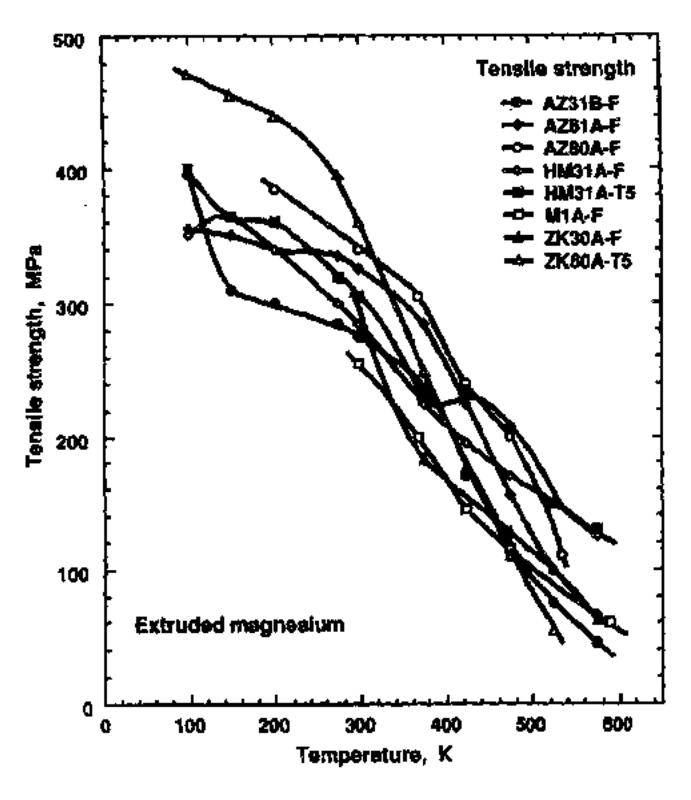


图 4-34 挤压镁合金的抗拉强度与温度的关系

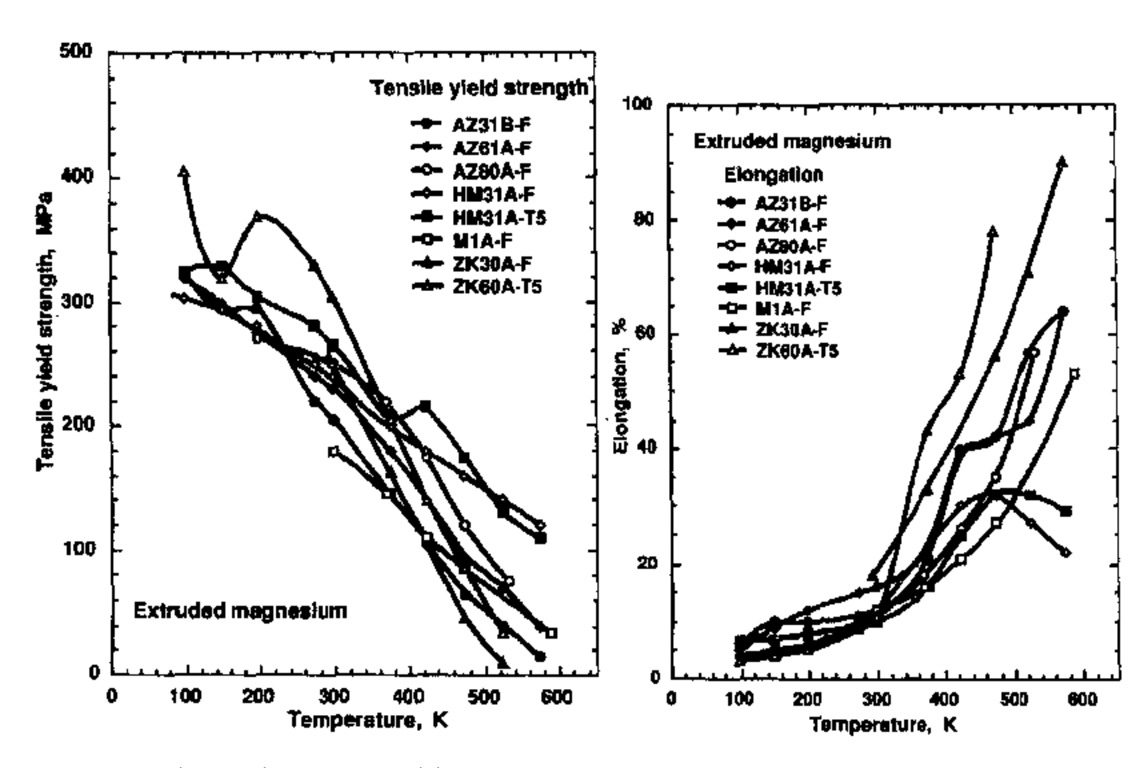


图 4-35 挤压镁合金的拉伸屈服强度与温度的关系

图 4-36 挤压镁合金的伸长率与温度的关系

• p. 157 •

4.3.2.4 镁-锂合金

镁-锂合金是最轻的结构金属(图 4-37),在共晶成分范围具有极优的变形性能和超塑性(图 4-38;Metenier 等,1990;Gonzalez-Doneel 等,1990;Higashi 和 Wolfenstine,1991;Higashi 等,1992,1993;Taleff 等,1992)。共晶成分的 Mg-8.5%Li 合金,其铸态($\alpha+\beta$)显微组织以 β 基体中分布魏氏组织 α 片的形貌出现(图 4-39)。

• p. 158 •

基于 Battelle Memorial 研究所(见 Jackson 等,1949;Jackson 和 Frost,1967)在 20 世纪 30 年代及 40 年代早期广泛的研究工作(见 Grube 等,1934;Dean 和 Anderson, 1943; Shamrai,1947),开发了 β 体心立方的镁合金 LA141A(Mg-14%Li-1%Al),加入锂($\rho=0.55g/cm^3$)后,密度 ρ 为 $1.35g/cm^3$。此后的研究致力于镁-锂基合金的时效行为、加工性能及显微组织(McDonald,1968;Lee 和 Jones,1974;Hafner, 1976;Schürmann 和 Hansen, 1982; Hansen 等, 1986; Schürmann 和 Engel, 1986;Schemme,1993a)。LA141A 合金用于航空工业。表 4-22 总结了相应的工程性能。据报道(Jackson 等, 1949; Jackson 和 Frost, 1967),在 Mg-14mole%Li 中加入第三组元 X 如铝、银、镉及锌后,由于可生成共格 Li_aX_b 相,因而产生更明显的时效强化效应。对过时效敏感是此合金应用有限的一个原因。

表 4-22 铸态 LA141A 室温下的基本性能

性能	LA141A
比重	$1.35g/cm^3$
抗拉强度	130MPa
屈服应力	103MPa
伸长率	12%
扬氏模量	42.7GPa

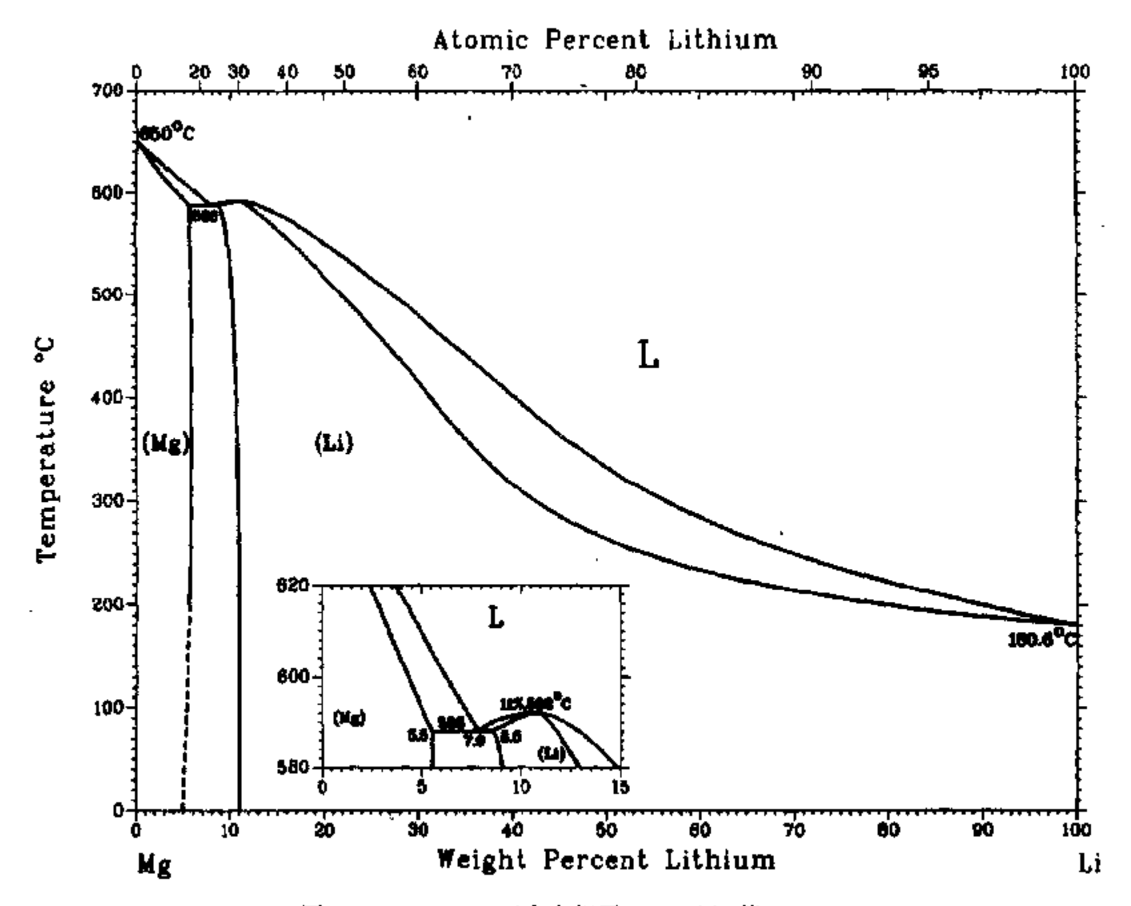


图 4-37　Mg-Li 二元合金相图(Massalski 等,1990)

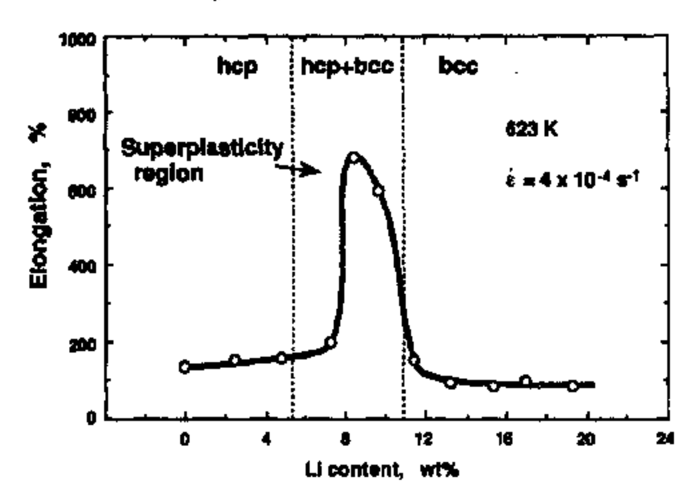


图 4-38　Mg-Li 二元合金典型的伸长性能

• p. 159 •

近来,用冷轧并在超塑变形前将薄箔低温压焊成层压板制备了($\alpha+\beta$)Mg-8.5%—9.0%Li 合金(Gonzalez-Doncel 等,1990)。最后的显微组织由完全再结晶的细晶粒 α 和 β 相组成,其体积分数分别为 30%及 70%(图 4-40a;Metenier 等,1990;Taleff 等,1992)。层压板的最终晶粒尺寸与冷轧时箔材厚度的总压下率有很强的依存关系。据报道,当温度处于 150—250℃之间,所用的应变速率为 $10^{-2}s^{-1}$数量级时,晶粒尺寸为 3—20μm 的 Mg-

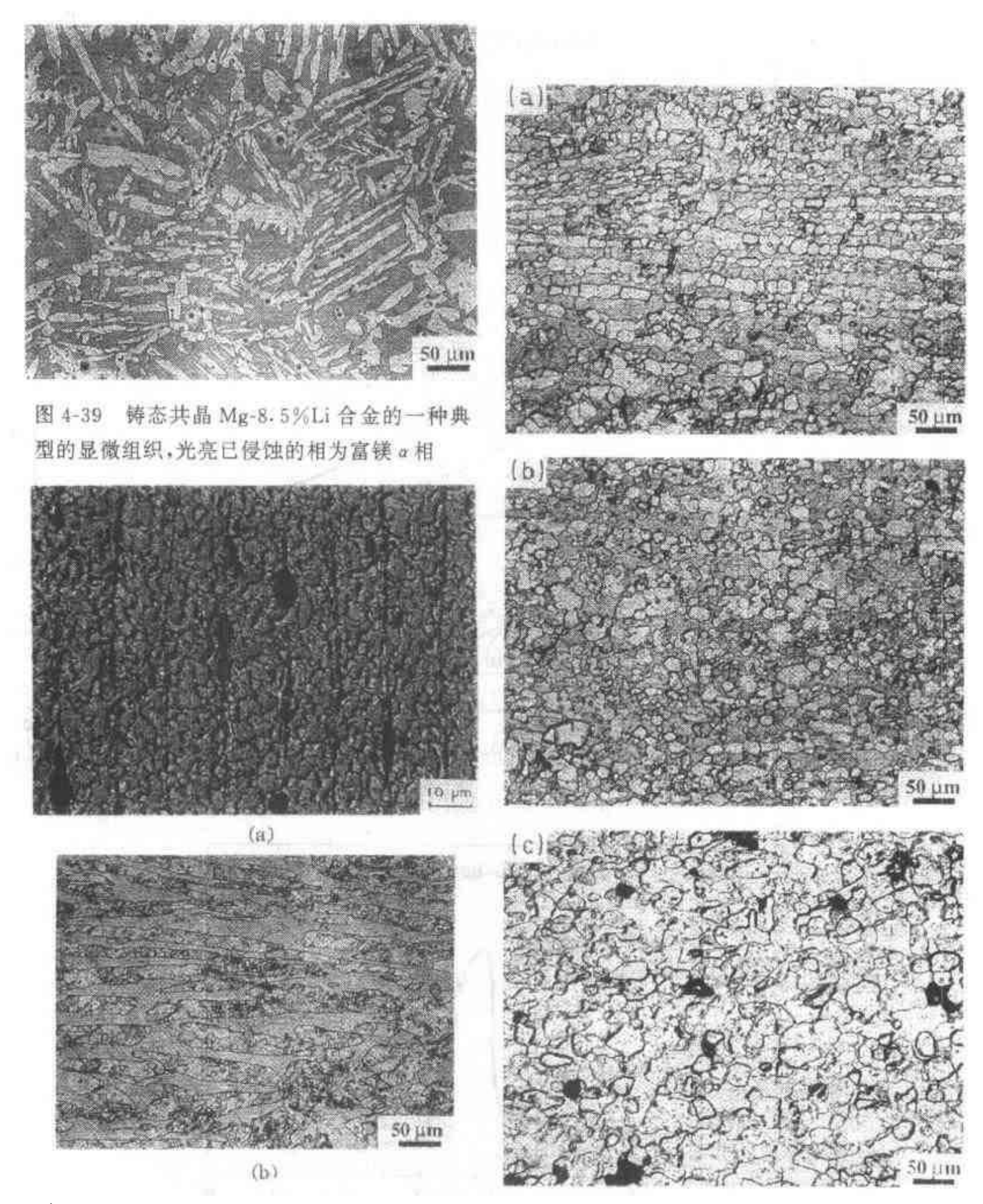


图 4-39 铸态共晶 Mg-8.5%Li 合金的一种典型的显微组织，光亮已侵蚀的相为富镁 α 相

图 4-40 按两种不同加工路线生产的 Mg-Li 合金的典型显微组织：(a)用箔材冶金加工的 Mg-9%Li 合金，轧制方向为垂直方向。(b)在 200℃温轧后的 Mg-8.5%Li 合金，轧制方向为水平方向

图 4-41 应变速率 $4\times10^{-3}s^{-1}$，350℃时，Mg-8.5%Li 合金的显微组织与应变量关系：(a)ε=0.7，(b)ε=1.4，(c)失效后，拉伸方向为水平方向

9Li 层压板之应变速率敏感指数 m 超过 0.5。180℃采用 $3\times10^{-4}s^{-1}$之应变速率时，其拉伸伸长率达 460%。最近实验证明(Taleff 等，1992)，晶粒尺寸为 1.5μm 的细晶粒 Mg-9Li 层压板，其 m 值为 0.5，100℃时的伸长率达 450%。

Higashi 及 Wolfenstine(1991)报道，当温度在 250－375℃范围以及所采用的真应变速率在 $10^{-5}s^{-1}$及 $10^{-3}s^{-1}$之间时，Mg-8.5%Li 合金有超塑性行为。该合金的显微组织由未再结晶的 α 相(40Vol%)及 β 相(60Vol%)两相混合物组成。这种组织是用 200℃温轧得到的，温轧时相应的断面总压缩率采用 7∶1。真恒应变速率试验伸长率可达 300%－610%，后一数据是在 350℃时，应变速率为 $4\times10^{-4}s^{-1}$条件下获得的。在相同试验条件下，观察显微组织和 m 值与超塑应变量之间的关系发现，在超塑应变条件下，显微组织由起始的带状(α+β)显微组织转变为均匀分布的、等轴的、尺寸为 10μm 的(α+β)晶粒(图 4-41)，而 m 值由 0.4 增至 0.7。由这些变化可知，当超塑变形时，Mg-8.5%Li 合金进行了连续动态再结晶。

• p. 160 •

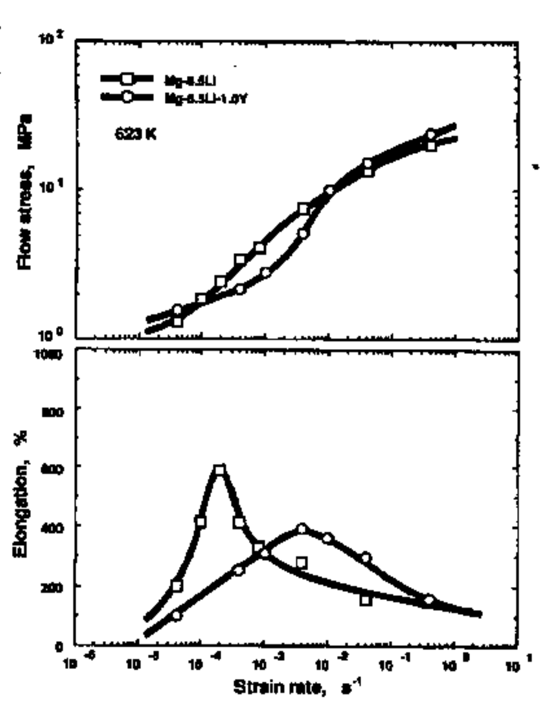


图 4-42　Mg-8.5%Li 及 Mg-8.5%Li-1%Y 合金在 350℃试验时流变应力及伸长率与应变速率的关系

据报道(Higashi 等，1992)，三元 Mg-Li-Y 合金在相当高的应变速率下出现超塑性。图 4-42 上图表示 Mg-8.5%Li 及 Mg-8.5%Li-1%Y 合金在 350℃时流变应力值与应变速率的关系。二元合金在应变速率接近 $10^{-4}s^{-1}$，三元合金在 $10^{-3}s^{-1}$及 $10^{-2}s^{-1}$之间时，m 值为 0.5。说明三元合金流变应力较二元合金低。图 4-42 之下图表示 350℃时 Mg-Li 及 Mg-Li-Y 合金总伸长率值与应变速率之关系。二元合金在应变速率为 $10^{-4}-10^{-3}s^{-1}$时，三元合金在应变速率为 $10^{-3}-10^{-2}s^{-1}$时记录了超过 300%的伸长率。二元 Mg-Li 合金在应变速率为 $2\times10^{-4}s^{-1}$时的最大伸长率约为 600%，三元 Mg-Li-Y 合金在应变速率为 $4\times10^{-3}s^{-1}$时最大伸长率为 400%。尽管最大伸长率较低，但三元合金较二元 Mg-Li 合金有更高的超塑应变速率。

应该指出的是，Mg-Li-Y 合金的晶粒尺寸较二元 Mg-Li 合金小(图 4-43)。这可能是

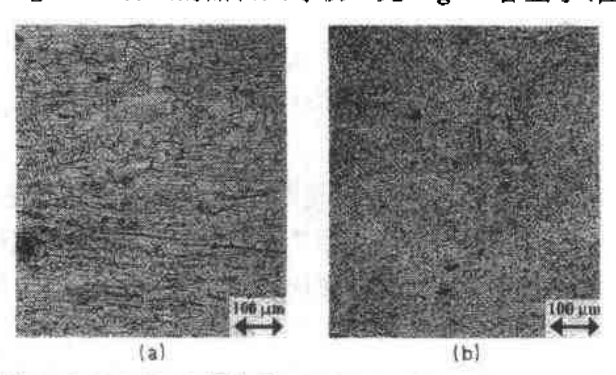


图 4-43　350℃，3h 退火后(a)Mg-8.5% Li，(b)Mg-8.5%Li-1%Y 合金典型显微组织，轧制方向为水平方向

加入的钇，有着类似于向 RSPMg-Al-Zn 合金中加入更高数量级添加剂的影响（见 4.4.3 节）。因显微组织细化而造成的 Mg-Li-Y 合金高应变速率超塑性有利于商业成形上的应用（Higashi 等，1992）。

· p.161 ·

4.4 变形镁合金的快速凝固工艺

4.4.1 概述

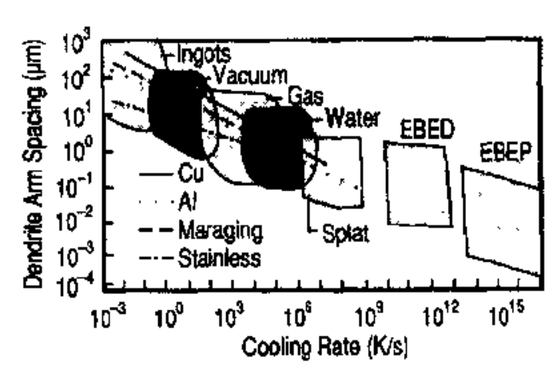


图 4-44 气体，水及模冷淬火凝固途径的总分类（Bianchi，1991）。（EBED，电子束气相沉积；EBEP，电子束气相沉积粉末）

在不改变聚合态的情况下改变合金形态有助于在多种市场中找到应用。轻金属的粉末冶金（PM）是这样一种新的市场。由于存在局限性，PM 着重于利用其生产率高以及合成（及固结）先进的轻金属达到最终总的物料平衡降低金属消耗的优点（Hehmann，1992a）。这就是为什么轻金属 PM 虽然在过去十年取得了明显进步，但还未在改变合金形态的工艺路线总分类中成为一独立部分的原因。对单体的预合金来说，合金形态改变的产物用从液相及气相生成固态所用的冷却速度来分类（图 4-44）。按此分类，认为常规铸锭冶金（I/M）的冷却速度范围从 10^{-3}K/s 到大约 10^{3}K/s。随后是熔体快速凝固工艺（RSP），冷却速度约从 10^{3}K/s 到大约 10^{9}K/s（包括很多气体雾化法），以及气相超快速凝固方法[升华或物理气相沉积（PVD）]，冷却速度超过 10^{10}K/s（Bianchi，1991；Lavernia 等，1993）。

但只考虑冷却速度不能说明凝固时所遇到的现象。例如，采用相同冷却材料但得到不同显微组织。按定义，快速凝固工艺意味着凝固前沿的高速推进。在生长前沿局部质量输运的有效驱动力由聚合态改变时潜热排出的速度所制约。这就要求短的凝固路程以便从正在转变的体积之外通过热传导及冷却介质来控制所必须的热放散，或者要求非常高的过冷以便在内部容纳相应的潜热，只有这样，在再辉时可容许一定的温度上升而不会牺牲所期望的组织效应。但实际上，由于合金的组成物、污染物、工艺参数以及与工艺过程有关的一些物质可激发形核，这使得大体积过冷成为不可能，因而不可避免只能采用短的凝固路程。

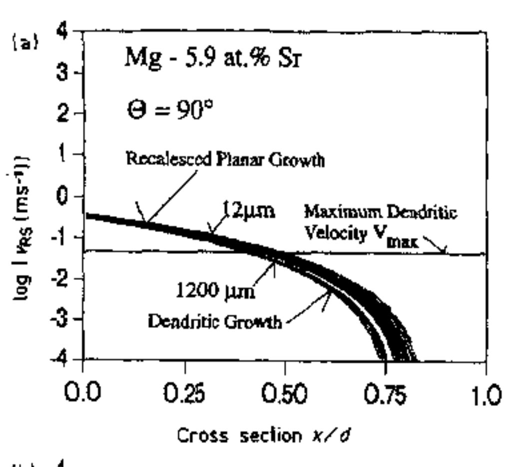
· p.162 ·

为获得短的凝固路程需使金属碎化。其方法有：气体或液体雾化法以形成大量液滴；限定液流法如模冷薄片法及旋铸法，或用激光瞬时重熔生成限定液区并以外延生长表面层的方法。所有这些方法意味着生长的法向尺度为材料的尺度所限，即小于或略大于 100μm。虽然生长法向的尺寸由所涉及的工艺方法确定，但主要问题集中在局部质量输运的有效驱动力上。当形核的障碍因素迫使热流返回液体时，这种驱动力是不可控的，像目前工业 PM 工艺中那样，而且任何模拟法均有其局限性。对像 Mg-Sr 这样的系统来说，

Clyne 等人(1984)及 Boettinger 等人(1986)提出的模型预估了液滴直径由 1200 至 12μm，亦即路程长度及形核几率相差至少两个数量级时的过冷度差 ΔT_N 为 40K，这与实际观察到的不一致(见图 4-45；Hehmann，1994a)。但经典的形核理论估计，润湿角 θ 在 150℃至 30℃范围时 ΔT_N 范围为 200K。显然，形核效率是速率控制的，但已有的模型未明显将形核效率与再辉对形核几率及热扩散涉及的路程长度相联系。

· p. 163 ·

为了回避这个问题，愈来愈多的学者(Saunders 和 Tsakiropoulos，1988；Pan 等，1989；Müller 等，1992)认为他们所观察到的显微组织特征是常规现象，即形核效率与 θ 值为 70°－90°左右时有关。这种解释的物理意义是认为形核速率与合金组成及正在向前推进的凝固前沿热扩散无关，而与工艺参数及路程长度有关，但不涉及有效的形核效率。这种处理与经典形核理论矛盾，如图 4-45 中那样，并且也不能取代所需的模型而将形核几率与形核效率将联系(Adkins 和 Tsakiropoulos，1991；Shao 等，1993)。因此，在含有物理参数的理论中的任何进步均应包括有更合适的形核理论以及更有效的开发新型轻合金．与已评价过的合金比较，在这些合金中镁将起着更重要的作用(Hehmann，1992a，1995a)。下面的讨论也包括了粉末处理、脱氧及储存等细节，因为它们有可能在某些情况下影响工程性能。



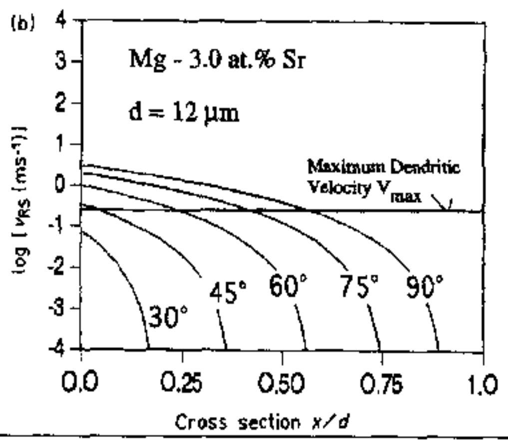


图 4-45 亚共晶镁-锶合金再辉时从无偏析向枝晶长大式转变与(a)液滴尺寸(12－1200μm)及(b)形核效率(润湿角 30°－90°)的关系，用 Clyne 等人模型估计形核温度与液滴尺寸的关系，然后用 Lipton 等人的模型结合一简单热平衡于过冷合金熔体的自由枝晶长大(Boettinger 等，1986)。v_{RS}，再辉的凝固速度；x，碎片横断面上速度位置；d，碎片尺寸(Hehmann，1994a)

4.4.2 简要介绍

4.4.2.1 雾化与模冷法比较

用快速凝固(RS)方法开发和生产商业镁合金集中在两段时期：第一阶段从 1950 至 1960 年，Dow Chemical Co. 采用气体雾化法(Chisholm 和 Busk，1953)以及后来用旋转冷却盘法(Colby 和 Hershey，1955；Chisholm 和 Hershey，1956；图 4-46a)；第二阶段从 1984 年至现在，此阶段由 Allied Signal 公司的开发(图 4-46b)所促进，继而由遍布欧美的 15 个机构进一步研究开发。更近一些时期，RS 镁合金在日本引起了注意(见 4.4.7 节及 4.4.8 节)。

40 年代晚期，Dow Chemical Co. 发明了无预压实的镁基粉末直接挤压法并需气氛保

护，开创了利用预合金化粉末的新的可能性。Busk 及 Leontis(1950)在他们代表性文章中报道了用常规手段不能实现但快速凝固可达到的对材料的改善，即晶粒充分细化，相干硬化，抑制应力腐蚀破裂倾向以及用混合不同的合金粉末共挤压而不用铸锭挤压以改善可挤压性。粉末混合物的共挤压涉及到固态互扩散，使细小弥散的不溶 Al_3Zr 化合物沉淀，所获得的材料在当时具有最好的热稳定性并且强度值达到 430MPa(Leonits 和 Busk，1953)。相干硬化是指具有第二相弥散体的一种显微组织形成工艺，这种弥散的第二相熔点高于或接近于镁的沸点。这些相的高熔点妨碍("干扰")了相应合金成分的铸锭工艺。由 Dow 合金制得的支撑梁用于 C133 运输机的地板或固定的装货滑道，其压缩屈服强度(CYS)增加 40%(PMZK60 超过铸锭铸造的 ZK60)(Foerster 和 Johnson，1958)。

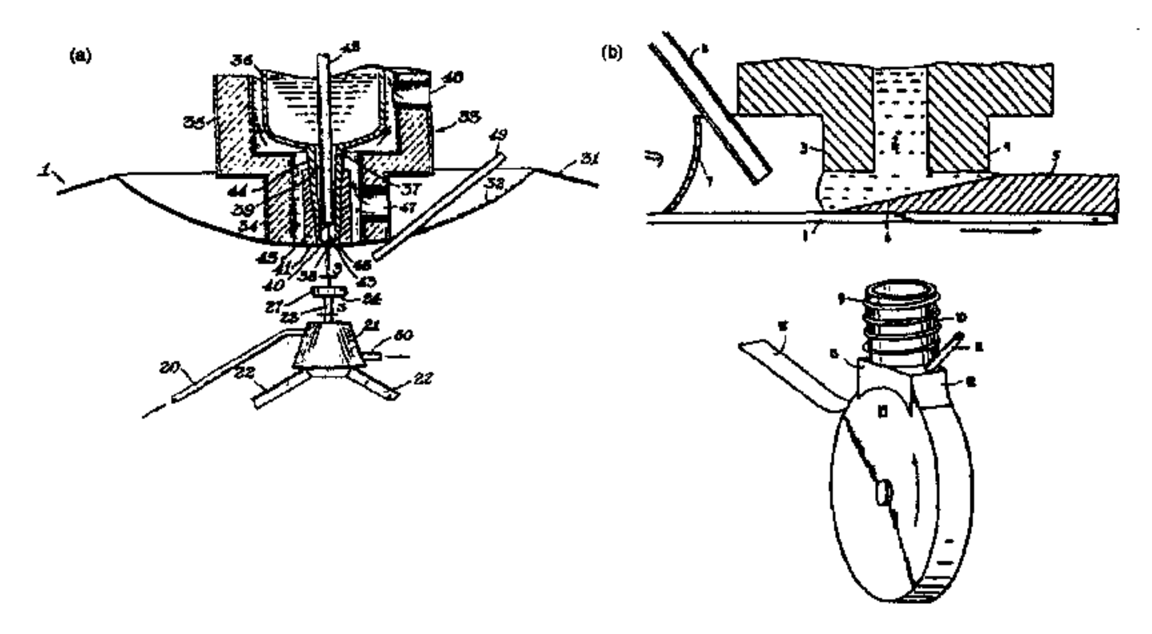


图 4-46 镁基合金快速凝固工艺用的(a)Dow Chemical 的圆盘雾化装置(Colby 和 Hershey，1955；Chisholm 和 Hershey，1956)及(b)Allied Signal 的平面流铸造工艺(Das 等，1988)。50 年代的 Dow 工艺(a)包括一个由炉座(33)、熔锅(36)及管状塞(37)组成的熔化装置。火焰通过通道(47)及(48)加热熔化装置。管状塞的出口端(38)的直径小于管塞内径(39)。它用推杆(42)作为阀门(41)来关闭。雾化盘在 2000－100000r/min 间工作。用一燃气轮机(21)经由一主轴(23)推动。燃气轮机有一进气孔(20)及废气孔(50)。全部装在粉末收集桶内凹面部分(32)以下。Allied 平面流装置包括一激冷块(14)。通过喷嘴(3)、(4)使熔潭(2)压在冷块上，并在飞离转轮(15)之前。形成最终断面尺寸的薄带(5)。一刮板(7，12)减小带下面空气层(1)以改善热放散，用感应装置(9，10)控制熔体温度。侧面挡板和气体入口(8)有助于熔潭稳定

·p. 164·

当前，Dow Chemical Co. 的先驱性工作仍旧是一笔财富，这可由 Allied Signal 及 Pechiney/Norsk-Hydro 近来的开发得到证明，所有这些开发很大程度上得益于相干硬化方法，即生成如 Al_2Y，Al_3RE 及 Al_2Ca 这样的沉淀产物来获得硬化的方法，这类沉淀相在相应的镁基熔体及 I/M 工艺的固态中是不能熔合在一起的(见 4.4.9.3 节)。在第二阶段中，主要的 RSP 方法是模冷法，如熔体旋铸(Melf-spinning)(MS)及双辊淬火(Das 等，1988；图 4-46)。模冷 RSP 法的优点是防止了气体雾化时产生的高度可燃且粘附的粉末，

避免了过滤、清理以及回收大量的相对惰性的气体。此外，模冷法使热放散更为有效，提供了过饱和条件，以及与气体雾化法比较，所得产物有更均匀的显微组织。气体雾化法因粉末尺寸有各种变化，因而会产生一些显微组织的不均一性。但气体雾化不需要破碎薄带，因而是一种较短的工艺路线。由于气体雾化的粉末较之粉碎薄带所制得的合金粉末更规则，形状更圆，因而在制造复合材料时也有些方便之处，例如为使粉末焊合可采用较小的剪切力及压机能力。在大块镁合金中分散的氧化物弥散相常对断裂韧性及耐蚀性不利，因而促进了近来用雾化及喷射成形的一些研究工作，但尚未达到模冷法所达到的水平（见4.4.3—4.4.5 节）。Hehmann（1984），Hehmann 和 Jones（1986，1987，1990，1993），Lewis 等人（1987），Jones 等人（1987），Froes 等人（1987，1988），Das 和 Davis（1988），Chang 等人（1989），Jones（1989，1993）及 Bray（1990）评述了这个论题。在这儿，就最近的发展趋势及重点再进行论述。

· p. 165 ·

4.4.2.2 技术现状及合金应用的可能性

用 Allied Signal 公司开发的专利平面流铸造（PFC）工艺，以实验室及试生产规模制取 RSPMg-Al-Zn 基合金 EA55RS，其制取各步骤包括采用的工艺细节示意图和得到的力学

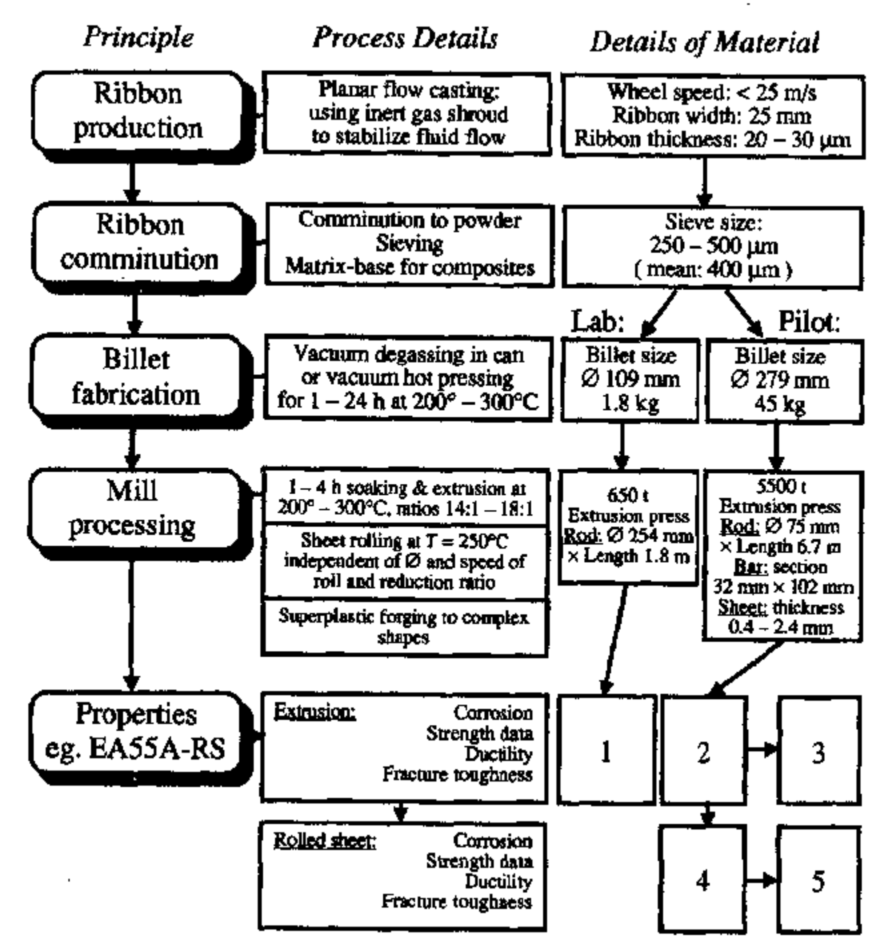


图 4-47　用 Allied 专利的平面流铸造工艺制造 RSPMg-EA 基合金及产品各步骤示意图。1—5 见表 4-23

性能分别示于图 4-47 及表 4-23。实现 PFC 工艺需采用一矩形缝状孔作为紧靠旋转冷却轮的铸造喷咀。在一护罩保护下，用一股惰性气流使旋转冷却轮上的金属熔潭形状稳定（图 4-46，Das 等，1988）。因此而获得宽度较自由喷射铸造或"熔体旋铸"产品更宽的薄带。此工艺可旋铸厚 25μm，平均宽度 50mm 的连续薄带，之后将薄带磨成亚微米的鳞片，然后再用传统的 PM 及加工工艺。此工艺最终得到的产品如挤压的圆（杆）或矩形（棒）型材，其厚度 30－100mm，长可达数米（Chang 等，1986，1987；Das，1993）。这些型材可轧成厚 2.0－2.4mm 的板或锻成复杂形状工件，这些工件可含有 SiCp 增强剂，亦可不含增强剂（见 4.4.4 节；Das 等，1989，1991，1992；Chang 等，1988，1991）。

表 4-23　Allied Signal 开发的 EA55A-RS 合金的不同产品和状态的工程性能（图 4-47 的补充）

序号	状态	腐蚀 (mm/Year)	UTS (MPa)	TYS (MPa)	σ_t[b] (MPa)	伸长率 (%)	K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)
1	挤压态的棒/杆	0.25	469－483	428－434	195	10－14	6
2	挤压态的棒/杆	0.25	482－474	400－415	—	12－14	6－8
3	低-高温处理的 T4-状态棒[a]	0.25	415－434	371－406	—	14.7－24.5	L-T[c]：9-15
							T-L[c]：6.5-7
4	轧制态	0.25	490－538	490－504	—	4－6	7
5	325℃，2h 处理态	0.25	407	304	—	14	—

a. 300 或 350℃ 30min 随后水淬；b. 在 2800Hz 条件下旋转弯曲疲劳强度；c. L-T：长横向；T-L：短横向.

· p.166 ·

EA55RS 在性能上有大量令人满意的改善，成为已报道的性能最佳的镁合金型材。室温下单体 EA55RS 挤压制品代表性强度值处于 343MPa（拉伸屈服强度）、384MPa（压缩屈服强度）及 423MPa（极限抗拉强度）之间，此时断裂伸长率 E_A 13%。而腐蚀速率大约每年 0.25mm，与 Al2024-T6 相当，但次于 Al7075。EA55RS 的特点包括超塑性（300℃时，E_A 为 436%），旋转弯曲疲劳强度 180MPa（作为比较，QE22A 为 100－105MPa）（Das 等，1992）。力学性能与挤压温度及速度有极大的依存关系。低温（L-T）断裂韧度 K_{IC}大约为 6MPa $\sqrt{m}$，但可进一步提高，用 300 及 400℃之间的 T4 状态，在牺牲强度的条件下，可使 K_{IC}提高到 15MPa $\sqrt{m}$ 以上的值（Das 等，1992；Chang 和 Das，1992c）。此合金蠕变性能相当差。但含 10－30Vol%SiC 的 EA55RS 锻件具有 71－79GPa 的杨氏模量值及低到 12.8×10^{-6}/K 的热膨胀系数。尚未评价该合金的电化腐蚀行为。

· p.167 ·

目前试图将 RSP 镁合金包括 EA55RS 合金用于民用和军用飞机及汽车，以促进镁基变形合金较大规模应用。PFC 技术未限制该工艺的能力及生产率，并可按市场要求来调整。与常规工艺镁合金及现有的铝合金比较，在镁合金 RSP 第二阶段中所取得的改善和进展如下：

1. 室温极限抗拉强度超过常规铸锭工艺（I/M）镁合金及最强铝合金之比极限抗拉强度 40%－60%（图4-48）。
2. 压缩屈服强度-拉伸屈服强度比值（CYS/TYS）由 0.7 增加到 1.1 以上（图4-49及表4-24）。
3. RSP 镁基工程合金的最终比屈服强度（TYS/ρ）超过 I/M 镁及铝合金的相应值，

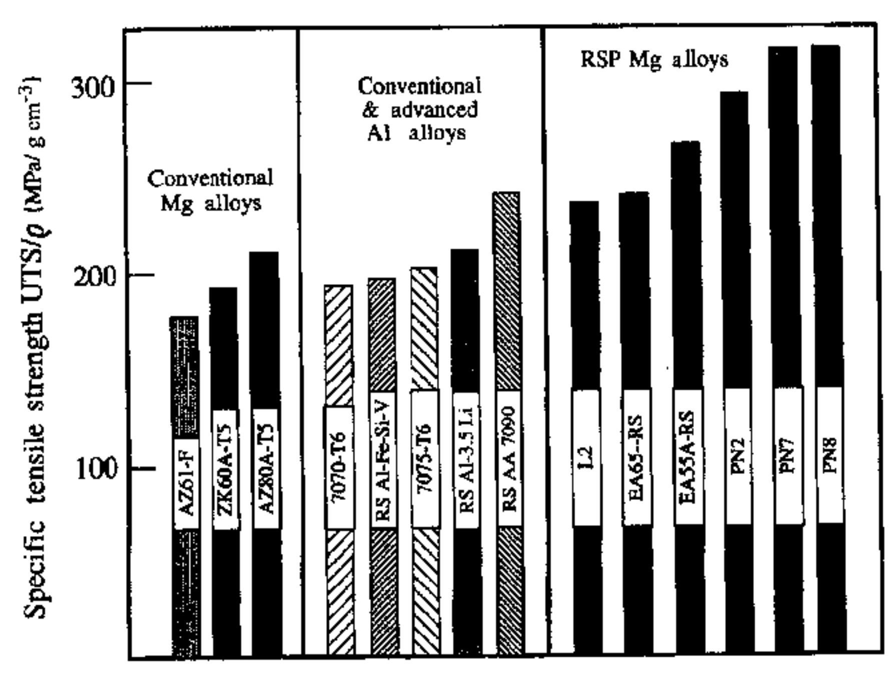


图 4-48　1985 至 1992 年开发的模冷淬火的 RSP 镁合金比极限抗拉强度与其它轻合金比较。洋细合金成分见表 4 24

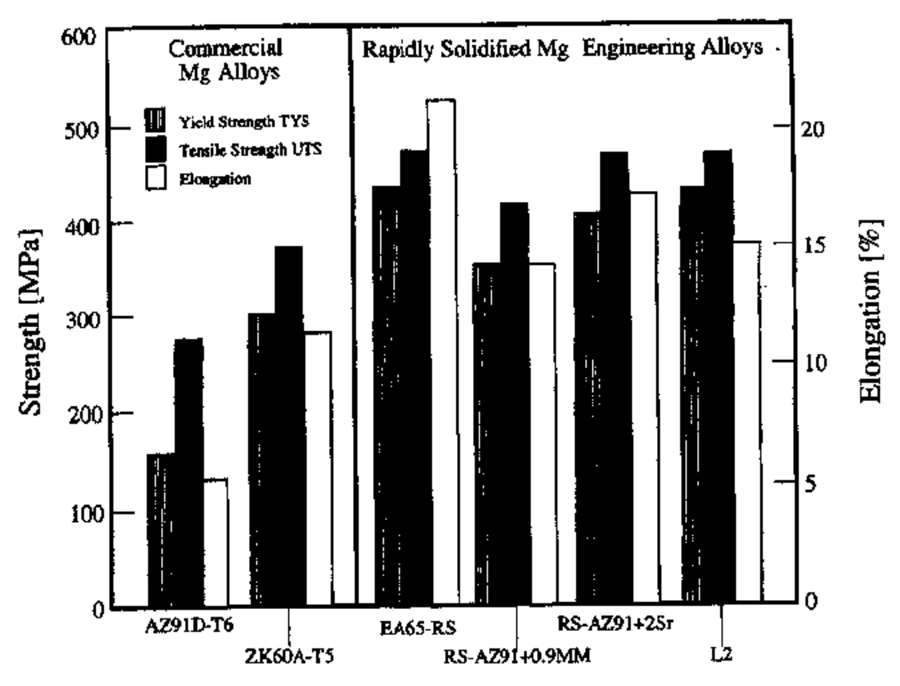


图 4-49　常规 I/M 镁合金及 RSP 镁合金力学性能。后者还具有 14% 以上的延展性。合金成分见表 4-24

拉伸时超过 52%—98%，压缩时则超过 45%—230%。

4. 挤压态最终断裂伸长率在 5 及 15%之内，随后的形变热处理可使其达 22%，但以强度中等损失为代价。然而相应的强度值仍有 150—200MPa，高于 I/M 镁合金的强度值。

· p. 168 ·

5. RSP 镁合金的大气腐蚀行为处于新型高纯常规镁合金 AZ91E 及 WE43 和抗蚀铝合金 2014-T6 的范围(图 4-50)。相应的腐蚀速率较之 20 世纪 50 年代至 70 年代产生过惊人失效事件的镁合金小两个数量级。

· p. 169 ·

6. 与其它轻合金比较,RS 镁合金在 100℃以上的温度下具有优良的塑性变形行为或超塑性,并且由于明显的晶粒细化,其疲劳抗力为铸锭冶金镁合金的两倍。
7. RS 镁合金与诸如 SiC_p 等增强剂的相容性已得到验证,因而 RS 镁合金可作为复合材料的优秀基体(Das 等,1992)。

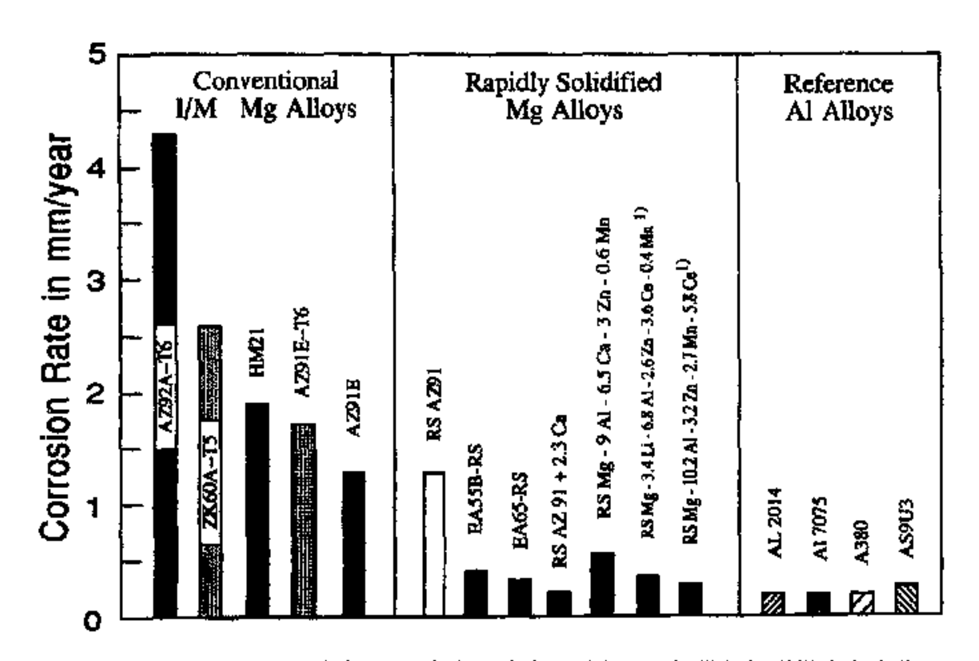


图 4-50　在 5%NaCl 溶液中,轻合金腐蚀速率。黑条:RS 提供的新型镁合金成分,除非另作说明数据来自失重测定;1)根据电化学阻抗谱

因此,模冷淬火的 Mg-Al-Zn 基合金初步考虑用于室温下在压缩载荷是主要载荷的场合,而电化腐蚀问题可用其它方法最终解决。在这里应该指出,在 RSPMg-Li 合金的研究方面,还没有方案达到了 RS Mg-Al-Zn 基合金的比强水平。比强这种独特性能恰好又是 RSMg-Li 研究课题的主要动力。

4.4.3　模冷淬火的镁基工程合金:挤压制品

4.4.3.1　室温下的高强度和高耐蚀性

EA55RS 合金的鉴定结束了七年比较性的合金开发计划,该计划内容是在 RSPMg-Al-Zn 基合金中加入五种不同的第四及/或第五组元,以优化相应的多种金属间化合物弥散相(见 4.4.9.3 节)。所有合金的硬化方式有晶粒细化、锌在 α-镁固溶体中的强化以及一种 Mg-Zn 基弥散相的强化(Das 等,1989)。但是人们发现,为了能阻碍固结时显微组织退化,这类添加物的选择和数量是极严格的,由此也决定了所需的挤压速度及温度以及腐蚀、疲劳和蠕变抗力的提高程度(Chang 等,1986,1987,1988,1991;Das,1993;Das 等,

1989，1991；Chang 和 Das，1992c）。合金主要区别是含硅还是含稀土元素（表 4-24），因而由 Mg_2Si 及/或 Al_2RE（如 Y、Nd）型弥散相导致附加的弥散硬化。前者使合金有大约 2.5mm/year 的腐蚀速率，而后者仅为 0.2－0.4mm/year。Das 等人（1989）认为含稀土的弥散相或固态沉淀物改善了与气体物质，包括盐水环境中的卤素离子反应生成的表面膜的钝化态，但还未见到证据。然而 RE（及钇）与镁之低电负性差肯定会维持第二相质点的惰性，因而降低坑蚀趋向（Chang 等，1986；Das 等，1989）。

・p.170・

与当今最强的铝合金比较，所有这些 RSP 镁合金具有更高的比强值（图 4-48），并且它们强度-延展性的综合优于最好的 I/M 镁合金（图 4-49）。含硅的 RSPMg-Al-Zn 合金以牺牲抗蚀性及延性为代价可获得更高强度（例如，EA55A-RS 之 UTS＝516MPa，TYS＝476MPa，伸长率为 5%）。当加入稀土元素时也是如此。Juarez-Islas（1991）报道，含 3%Si 的薄片冷却的（splat-cooled）Mg-12Al-2.5Zn 合金较之薄片冷却的 EA65A-RS 合金显微硬度最大值增加大约 30%-50%，得到了强度（UTS＝460MPa，TYS＝432MPa）、延展性（20.6%）及抗蚀性（12mpy）综合的范例。EA55RS-B 合金具有强度、延展性及成形性最好的综合，该合金热处理后疲劳裂纹扩展速率减小半个数量级。与铸锭工艺的 AZ91HP 比较，EA55A-RS 具有最好的耐破坏性能，包括 14—20MPa $\sqrt{m}$ 的 K_{IC}值，切口冲击强度改善（＋25%），延展性提高（＋33%）并具有更高强度（UTS：＋70%，TYS：＋270%）（Chang 等，1987）。在低及中等 ΔK 值时，在相应的疲劳试样断裂面上呈现脆性解理特征，而在高 ΔK 值时变为延性的微孔接合特征（Chang 等，1987）。仔细选择脱气、挤压及随后热处理的条件而使相当粗的 $Mg_{17}Al_{12}$平衡相（Das 和 Chang，1989；Chang 等，1987）或化学上类似的亚稳相（Liand Jones，1992；Li 等，1992a；Ivanov 等，1987；Graebner 和 Chen，1987；Regazzoni 等，1991；见 4.4.9.3 节）溶解、凝聚及粗化，以控制这类工程 RS 镁合金系列的耐破坏性能（4.4.9.1 节）。

・p.171・

Pechiney 及 Norsk Hydro 的 European Collaboration 采用熔体旋铸或平面流铸造法得到了很高的强度值。与 Allied 的合金比较，主要有三个方面的改变（Regazzoni 等，1991；Gjesfland 等，1989，1991；Nussbaum 等，1990a，b，1991；Project MAIE，1990；Solberg 等，1991；Lohne 等，1991）：(i)用 AZ91 为基体，加入硅和混合稀土（MM）；也有钙和锶（Gjesfland 等，1989；Nussbaum 等，1990b，1991；表 4-24），(ii)与 Allied signal 相同，用 Mg-Al-Zn 基合金，但含铝量较高为 5%－9%，而锌含量降低至 0%－3%，并用钙和锶来取代 RE（Gjesfland 等，1989；Nussbaum 等，1991）；钙含量为 1%－6.5%范围（Regazzoni 等，1991）；(iii)用 RSP 评估了加 3.2%混合稀土的一种 ZK 型镁合金（Mg-5Zn-0.3Zr）（Nussbaum 等，1991）。厚 30－100μm、宽 12－15mm 的薄带（Gjesfland 等，1991）直接置于直径 45mm 的铝罐中冷压或在直径 120mm 以上的压机压缸中冷压成密度达 70%-90%的挤压坯料（Nussbaum 等，1990a，b）。只要挤压在 250－350℃间完成且压缩比接近 20：1，所得到的 RSPAZ91 扁平状产品会具有相似的纵、横向强度值，这样一来，就有可能去掉挤压前的破碎和脱气工序。为扩大试验规模，用直径 150mm、重量达 10kg 的坯料在 800T 压力机上，在有润滑或无润滑条件下正挤压或反挤压。这种扩大规模试验证明，为了在这种试验制品，如直径10－12mm的棒材、48mm×15.25mm的矩形棒材、表面质量好的工字梁

表 4-24　1985至1992年开发的模冷淬火(Chill-block quenched)镁基工程合金[a]

符号	快速凝固方法	牌号	成分(at%),其余为Mg												
			Al	Zn	Zr	Mn	Li	Y	Si	Ce	Nd	Pr	MM	Ca	Sr
Allied Signal															
A1	PFC		8.4	0.5					1.5						
A2	PFC		8.9	0.5		1.1			1.7						
A3	PFC	EA55A-RS	5.1	4.9					1.1			5.3			
A4	PFC	EA55B-RS	5.1	4.9							5.0				
A5	PVC	EA65A-RS	5.1	4.9				6.7							
Pechiney/Norsk Hydro															
PN1	MS	RS AZ91	8.4	0.7		0.13									
PN2	MS	AZ91+1.5Si	8.4	0.7		0.13			1.5						
PN3	MS	AZ91+0.9MM	8.4	0.7		0.13							0.9		
PN4	MS	AZ91+2.0MM	8.4	0.7		0.13							2.0		
PN5	MS	AZ91+2.3Ca	8.4	0.6										2.3	
PN6	MS	AZ91+2.0Sr	8.4	0.7		0.13									2
PN7	MS		9	3		0.6								6.5	
PN8	MS		5											2.5	3.0
PN9	MS	ZK60+3.2MM	5.1		0.6	0.2							3.2		
Lookheed Missile & Space Group (LMSG)															
L1	MS		7	3		0.4	3			4					
L2	MS		10	3		3				6					
L3	MS		11	2				3							
L4	GA		7.7	2.9		0.4				6.6					
L5	GA		10.1	2.7		0.4		1.4							

密度 (g/cm³)	UTS (MPa)	TYS (MPa)	CYS (MPa)	伸长率 (%)	σ_b (MPa)	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	杨氏模量 (GPa)	腐蚀速率 (mm/year)
1.80	455	427		5.7				2.4
1.84	448	397		9.4				0.38
1.94	423	343	384	13	195	7.5—15	44.3	0.36
1.94	439	361	411	13.8		6.5		0.28—0.38
1.93	473	432	486	12.3		6.5	47.8	0.30
1.836	480—490	416		9—10	150	19		1.3
1.843	540	470		5.4				1.9
	416	351	359	14.1			all	8.4
	494	400		4.0			as	7.8
	466/475	405/390	420	9.6	163	23	about for	0.20
	467	408		17			I/M	0.58
1.824	575	542—550		4.6—6.0	169	5.9	AZ91	0.15
1.780	562	545		3.3				0.58
			444					
1.73	383/380	346—309	337—381	4.9			47.5	0.27
1.99	468	431	488	14.9			42.7	0.47
1.89	380	310	397	4.3			46.2	0.61
1.98	410	345		5.5				1.3
1.91	380	315		4.0				1.5

a. L4 及 L5 包括在表内是为了作比较(也见表 4-27).

和用组合模挤压的表面质量好的复杂型材中保持实验室规模制品中所获得的性能改善，则应使合金具有新颖成分以生成温度稳定的 Al_aX_b 弥散相(X＝RE，Ca，Sr)(Nussbaum 等，1990a，b)。无钙时，已细化的多相显微组织在达到 200℃的温度下暴露 24h 不出现退化，但若加入钙，则暴露 24h 不退化的温度提高到 350℃(Regazzoni 等，1991)。所用的挤压速度为 0.5－3mm/s，而有钙时可增加到 5mm/s。

• p.172 •

将 RSP 应用于未改造的 AZ91 合金时，可使合金的 TYS 由 226MPa 增至 457MPa(＋106％)，UTS 由 313MPa 增至 517MPa(＋65％)。RSAZ91 的断裂伸长率范围为 8.7 至 20.1％，其数值与所采用的挤压温度有关(Regazzoni 等，1991)。在直接润滑条件下挤压的新型 RSPMg-9Al-6.5Ca-3Zn-0.6Mn 合金 100mm 直径棒材具有特别高的强度值，UTS 为 575MPa；TYS 为 542MPa；伸长率为 4.6％。其后是同样直径的 RSPMg-5Al-2.5Ca-3Sr 合金棒，UTS 为 562MPa，TYS 为 545MPa，伸长率 3.3％(Nussbaum 等，1991)。Pechiney/Norsk 开发的新型 RSP 镁合金腐蚀速率为 0.2－0.6mm/year，RSAZ91 则为 0.8mm/year，可以认为与 A380 铝合金耐蚀性相近(图 4-50)。RSAZ91 的耐破坏性能包括旋转弯曲疲劳强度 σ_b、断裂韧度 K_{IC} 以及延展性随挤压温度 T_{EX} 增高而改善，当 T_{EX}＝250℃时，上述指标分别为大约 150MPa，19MPa $\sqrt{m}$ 及 10％。RSAZ91 中加入 1.5％Si，则使 UTS 达 540MPa，TYS470MPa，伸长率为 5％，但耐蚀性差(1.5mm/year；Gjestland 等，1989)。加入 2％Ca 使 AZ91ET6 的腐蚀速率由 0.8 降低到 0.2mm/year，可以认为这是已报道的工程镁合金之最低腐蚀速率，合金的延展性为 9.6％。而加入 2％Sr，使伸长率达 17％，腐蚀速率为 0.6mm/year. 两种改型合金强度相同(UTS＝405，408MPa，TYS＝466，467MPa；Nussbaum 等，1991)。这些添加剂对性能的影响尚未完全了解，但碱土金属应像稀土元素一样导致低微电池效应，并应最终减少沉淀时的阳极活化区，这点可在 Mg-Ca-Ni 及 Mg-Ca-Cu 薄片中观察到(Hehmann 等，1986)。试验也证明，调整挤压参数，包括润滑、型材形状及有效的挤压温度很容易改善伸长率及耐破坏性能。RSAZ91＋2Ca 挤压棒的低温 K_{IC} 值是模冷淬火制造的工程镁合金中所报道的最高值(23MPa $\sqrt{m}$)。相应的 σ_b 值为 163MPa(Nussbaum 等，1991)。

• p.173 •

Lockheed's Missiles 和 Space Co.(LMSC)报道(Joshi 和 Lewis，1988；Lewis 和 Joshi，1989；Joshi 等，1989)，挤压态 L2 合金(表 4-24)有优秀的性能组合：UTS＝468MPa，TYS＝431MPa，伸长率＝14.9％和 CYS＝488MPa。LMSC 开发的 RS 镁合金最引人注意的特征是压缩屈服强度与拉伸屈服强度之比值为 1.05－1.13(见表 4-24)。常规 I/M 工艺镁合金的 CYS 值常不超过相应 TYS 值的 70％。这是由于在压缩负荷下，密排六方晶格的大晶粒会产生大量孪生变形之故。合金 L2 的比 CYS 较 AZ31B-F 的比 CYS 大 450％，较 ZK60A 大 200％(也见图 4-49)。以上优点使这些 RS 镁合金在宇航及航空方面的应用具有高度吸引力。在这些应用方面，室温或更低温度下对拉伸性能及压缩性能有苛刻的要求，而且也是主要关注点(Lewis 和 Joshi，1989)。挤压前冷压坯料真空脱气时，LMSC 观察到 250℃以上温度有 CO 及 CO_2 放出，300℃以上有碳氢化合物放出(Joshi 等，1989)，而 Pechiney/Norsk 在此之前已报道(Nussbaum 等，1989a)，250℃以上有水放出，而 300℃以上放出氢(H_2)。Joshi 等人(1989)及 Makar 等人(1988)发现，原始粉末偶然的氧化和机械

加工不充分会使局部粉粒间或晶界发生腐蚀，因而使粉粒损失，因此在失重试验中会使重量损失扩大（即 8.9－11.4mm/year）。但用电化阻抗研究所获得的腐蚀速率与 Allied Signal 的 EA55B-RS 有相同数量级。

LMSC 首先考虑将 RSP 镁合金用于航空上。在火箭发射的空间支撑系统中现在采用 7075-T6 铝合金，包括板材、薄板、方形及 T 形挤压件，该系统承受压缩和弯曲负荷。LMSC 认为，L1 合金（$\rho=1.73g/cm^3$）满足所要求的防止四种故障的需要，因而可取代 7075-T6 合金，原因是 L1 合金具有令人满意的比刚度 $27.5GPa\cdot cm^3/g$。与 L1 合金相比，L2 合金为 $21.5GPa\cdot cm^3/g$，而 L3 为 $24.4GPacm^3/g$（Lewis 和 Joshi，1989）。因而后两种合金相对低的比刚度被认为是在这种空间系统应用中代换 6061-T6 及 8090-T8 铝合金的主要障碍。而应用在航天上则会有更为苛刻的要求（Lewis 和 Joshi，1989；Thorbeck 和 Hehmann，1996）。

4.4.3.2 高温性能

·p.174·

对于工程 RSP 镁合金的高温性能，只能从文献中得到非常有限的信息。例如，与常规合金 AZ91 及 ZE41T5 比较，加 3%混合稀土（MM）之一种 RS-ZK 型镁合金（Mg-5Zn-0.6Zr）在 150℃时有更优的第二阶段蠕变抗力（表 4-25；Nussbaum 等，1991）。这种改善的原因是该 ZK 型 RS 合金晶界上无任何低熔点第二相。尺寸为 0.1－0.3μm 的温度稳定的 MgRE 质点分布在尺寸为 0.6－0.7μm 的晶粒内部而不是分布在界面。但是，EA55-RS 在 75℃暴露 100h 后蠕变应力可能降到原来值的 60%－75%，降低的数值与所用的蠕变应变速率有关（Das 等，1922）。

表 4-25 工程镁合金 150℃时第二阶段蠕变速率

合金	施加的应力 (MPa)	第二阶段蠕变 (s^{-1})	晶粒尺寸 (μm)
RSAZ91	50	5.1×10^{-6}	15
I/MAZ91	50	5.9×10^{-8}	11
RS AZ91－2%Ca	50	1.1×10^{-8}	0.7[a]
RSMg-5Al-5Ca-0.7Zn	50	5.0×10^{-9}	0.7[a]
RSZK60＋3%MM	50	1.2×10^{-9}	0.6[a]
I/M ZE41 T5[b]	100	3.5×10^{-9}	＞60
RS ZK60＋3%MM	120	2.3×10^{-9}	0.6[a]
I/M QE22 T6[b]	125	0.6×10^{-9}	50

a. 包含有成分对第二阶段蠕变的可能影响；b. T5：4h，215℃；T6：16h，410℃淬火＋4h，215℃.

Nussbaum 及其合作者（Gjestland 等，1991；Lohne 等，1991）更详细报道了 RSAZ91 高温性能。在晶粒尺寸为 1.5μm 时，RSAZ91 拉伸屈服强度从室温的 295MPa 降低至 150℃时的 150MPa（即降低 50%），而晶粒尺寸为 12μm 的常规 AZ91 的则由 205MPa 降低到 165MPa（即降低了 20%）。两种情况均无晶粒长大说明蠕变控制了 RSAZ91 的高温性能。在 150℃50MPa 应力下，用 RS 变质的合金第二阶段蠕变速率较常规 AZ91 合金高百倍。若晶粒尺寸一定，则发现铝含量降低，合金蠕变强度增高。这是由于在 150℃时，从过饱和

固溶体中析出的粗大(即 0.5μm)$Mg_{17}Al_{12}$晶界沉淀相体积分数减少之故(Hehmann, 1990a)。显然,这种质点的影响不是由于其熔点低,而是由于尺寸太大不能钉扎位错及晶界,反而会增强晶界运动。

RSAZ91 中加 2.3%Ca 肯定是整个化学成分中最重要的,并且肯定了加钙的作用是影响控制相应高温性能的扩散,长大及粗化机制,而不是单纯影响晶粒尺寸:虽然 RSAZ91+2.3%Ca 在三个合金中晶粒最小(0.6μm),但它的第二阶段蠕变速率仅为 RSAZ91 的 1/400,为铸锭工艺 AZ91 的 1/5(Gjestland 等,1991;Lohne 等,1991)。室温下相应的 390MPa 屈服强度在 150℃仅降低 65MPa。150℃100h 后应力松弛则有相同数量级(表 4-26)。细小的、平均尺寸为 0.05μm 且分布在晶内和晶间的 Al_2Ca 弥散相钉扎了位错和晶界,甚至存在温度不稳定的 $Mg_{17}Al_{12}$相时,也会抑制蠕变和晶界滑动(见图 4-60)。在两种用 RS 改造的合金中,相当高的起始应力松弛速度证明,在穿晶蠕变成为速率控制的机制之前,高温变形的开始是由晶界滑动控制的。

表 4-26 各种改型 AZ91 合金在 150℃的高温力学性能比较

序号	合金	与室温下比较相对的 TYS 损失	与 3 号合金相比较的蠕变速率	应力松弛[a]
1	RS AZ91	50%	400h	88%
2	I/M AZ91	20%	5h	58%
3	RS AZ91+2.3% Ca	17%	—	45%

a. 起始应力(80 MPa)与 150℃ 100h 后残留应力之比.

但是,为了了解显微组织细化及偏离平衡对合金改善,包括改善高温性能潜力的影响以及了解这种新型变形镁合金近型成形能力,仍然需要鉴别 RS 镁合金速率控制的蠕变机制。

• p. 175 •

4.4.4 横冷淬火镁合金的近净形成形

镁合金 RSP 得到的晶粒细化可使高温下塑性变形时晶粒有充分的转动,因此虽然有密排六方晶格所带来的局限性,合金仍可产生超塑变形(Chisholm 和 busk, 1953; Chisholm 和 Hershey, 1956; 见 4.4.2.1)。Allied 和 Norsk-Pechiney-Collaboration 开发的 RSP 镁合金,在温度低达 150℃时,由于有低流动应力及高延展性的综合,因而具有极优的成形能力,使得这些合金能用于近净形加工包括轧制及锻造(Das 等, 1990, 1991; Solberg 等, 1991; Raybould 等, 1991; Chang 和 Das, 1992a, b)。

4.4.4.1 单体 EA55RS 的锻造,合成的 SiCp 复合材料和 RSAZ91

Das 等人(1990)报道,将 EA55B-RS、EA65A-RS 及 RSMg-5Zn-5Al-2.7Ce 合金在 150°至 275℃温度范围进行超塑成形及锻造加工,以得到最小厚度为 1mm 的复杂形状零件。采用的坯料为真空热压坯料、直接装罐坯料及挤压坯料。成形及锻造温度较 I/MZK60 合金所需的温度更低,例如可低到 150℃。在温度低达 160℃,锤头速度为 0.01mm/s 数量级时,用闭模锻造获得了无裂纹的高精度零件。在更高的锻造温度如 220－240℃时,容许锤头速度达 0.21mm/s。以低速挤压制取 EA55B-RS 挤压坯后再进行锻造,得到了特别高

的 UTS 值，即 510－540MPa，而 TYS 的范围为 450－484MPa，伸长率则为 6.8%－9.1%。然而发现以更高速度预先挤压后再锻造时，合金有些软化，但延展性增至 10%－13%(Das 等，1990)。

另一种途径是多次锻造。为制取直径为 14cm 高 2cm 的 EA55B-RS 饼状件，锻造温度选择在 200 及 300℃间，将热等静压或冷压然后烧结的坯料采用闭式模及开式模分步锻造(Raybould 等，1991)。若干次闭式模锻使厚度压下率达 20%－25%，之后用一次最终开式模锻造，厚度压下率为 50%。这种工艺不会造成任何严重开裂。采用五步锻造时，EA55B-RS 的强度和延展性值分别为 UTS438－504MPa，TYS400－469MPa 以及断裂伸长率 1.4%－6.3%。采用在同样温度范围多一次锻造的补充加工或减少锻造次数而使锻造温度提高到 300℃的方法可以在较小强度损失为代价的前题下明显改善延展性(Raybould 等，1991)。

• p.176 •

这种单体锻件的显微组织由尺寸为 0.2－1.0μm 的晶粒及尺寸在 0.03 及 0.07μm 间的中间相组成(Raybould 等，1991)。据报道(Das 等，1992)，在温度 250℃至 500℃间进行热压，使已破碎的 EA55RS 基体粉末及 SiCp 增强粒子间有足够的结合强度，但不会产生对金属间弥散相有害的粗化现象。含 10Vol.%SiCp 的 EA55RS 坯料挤压后并在 350℃及 500℃间退火 0.5h 得到 UTS 值为 570MPa，热膨胀系数 α 为 19×10^{-6}/K 以及杨氏模量 72GPa。含 30Vol%SiCp 的 EA55RS 锻件，其 α 值为 12.8×10^{-6}/K，模量为 85MPa(也见 4.5 节)。

Nussbaum 等人(1990a)报道了 250℃挤压的 RSAZ91 合金萌生垂直的表面撕裂和开裂的临界应变值。指出，表面撕裂是 Dow Chemical 在 RS 工程镁合金方面先驱性工作于 20 世纪 60 年代早期终止的原因之一(Couling，1985)。在一定条件下，所观察到的临界应变量由锻造温度 250℃、应变速率 $1.5\times10^{-3}s^{-1}$时的大约 60%，降低到 150℃、应变速率 $1.5\times10^{-1}s^{-1}$之大约 20%。与轧制时金属与轧辊间的作用一样，金属与锻模间的摩擦及金属中应力的最终大小和分布是非常重要的(4.4.4.2 节)。例如，250℃时润滑 RSAZ91 可使其镦粗 215%而不会牺牲任何因 RSP 而获得的硬度增量(Nussbaum 等，1990b)。

4.4.4.2 EA55B-RS 板材轧制

板材轧制是一种非常有吸引力的合金形态改变途径。它本身是一种高生产率工艺，因为它可将相当大的金属坯料在高速和连续条件下直接改变成最终产品形状。但对常规镁合金来说，为防止轧制开裂的最低温度和防止合金软化的最高温度间的间隔非常狭窄(Emley，1966)，因而相应的市场已几乎完全消失(见 4.1 节)。

轧制 EA55RS-B 用两个纵向迭加钢轧辊的轧机，辊径 13cm，轧温 200－300℃，最好用 5－20 道次，每道次厚度减缩率 4%－10%(Chang 和 Das，1992a)。若轧制温度用 250℃，EA55RS-B 可用较高轧制速度轧制而开裂可能性最小(Chang 和 Das，1992b)。与现有的商业常规工艺的镁合金不同，EA55RS-B 可热轧到 0.2mm 厚度而不开裂(Chang 等，1991；Das 等，1990；Chang 和 Das，1992a)。

• p.177 •

研究发现，EA55RS-B 板材平行或接近于轧制面发展了一种强的基面{0001}织构。该

织构较之挤压坯料的同样织构强9倍，还有一种反常的{10$\bar{1}$3}孪生织构，较之挤压坯料的同样织构强3倍(Chang和Das，1992a，b)。该织构由尺寸0.1—0.2μm的晶内亚晶和0.02—0.04μm的弥散相以及在所用的挤压坯料中不存在的位错网组成。这种织构使材料具有高强度，但延展性低。但若制造后用325—350℃的热处理，则可使延展性由6%增加至14%，提高轧制温度，延展性不会改善(表4-23，No.4及5)。退火的EA55RS板材UTS=407MPa，TYS=304MPa，与I/MAZ31B-H24合金制得的强度最高的常规镁合金板材比较，强度约高+40%，而延展性为15%。上述结果与动态回复有关(Chang和Das，1992a)。一方面，动态回复抵消了轧制时的脆化。另一方面，动态回复隔离了轧制时可能生成的裂隙，因而避免了常规合金在相应条件下发生灾难性的失效。总之，动态回复使合金软化，因而最终得到适合的产品(表4-23)。

4.4.4.3 *超塑性*

RS Mg-Al-Zn基合金具有的显微组织使得其超塑成形速率可明显高于其它轻合金。例如，挤压态的EA55B-RS及EA65A-RS合金在150℃、应变速率大于$1\times10^{-3}s^{-1}$时，断裂伸长率在190至220%之间(Das等，1990)，因而有可能锻造极为复杂的零件而不发生裂纹(4.4.4.1节)。在150℃时，延展性增加，使得相应的室温强度降至三分之一或三分之一以下。在高于100℃温度下，EA55B-RS的应变速率敏感性急剧增加(Das等，1990)。也报道了用EA55B-RS板的超塑成形制造复杂形状零件(Chang和Das，1992b)(见4.4.4.2节)。温度从275至300℃间，采用的应变速率不小于$0.1s^{-1}$时，断裂伸长率从376%至436%(Chang和Das，1992a，b)。在小规模生产厂中制造的材料达到了以上数值(图4-47)。EA55B-RS板材超塑成形的理想温度是300℃。成形温度275℃、应变速率$0.01s^{-1}$时，实验室规模坯料制造的试样仍有约300%的伸长率，而小规模生产坯料制得的试样则为250%(Chang和Das，1992a)。在应变速率大于$0.01s^{-1}$时，可发现某些应变硬化及屈服点现象，说明位错被溶质原子钉扎。但是，这样加工时，未发现晶粒粗化。

在275及300℃间，RSAZ91的伸长率在1000%以上，而相应的铸锭材料为240%(Lohne等，1991)。在300℃暴露21h后，RSAZ91原始显微组织(即尺寸为1.2±0.4μm的均匀晶粒内分布有尺寸为0.1—0.3μm的$Mg_{17}Al_{12}$质点，4.4.9.3节)的晶粒只粗化到1.9±0.7μm，对超塑性无影响。两合金的最大应变速率敏感度约为0.6，而发现I/MAZ91的应变速率较RSAZ91低两个数量级。随着采用的应变速率增大，温度不稳定的、处于晶界的$Mg_{17}Al_{12}$质点周围孔隙增多，并且超塑变形激活能较镁自扩散激活能低18%—36%，证明晶界扩散是RSAZ91控制变形的机制(见4.4.3.2节)。孔隙使室温下强度降至385MPa，断裂伸长率降至17%(Solberg等，1991)。所以，用RS法开发更为温度稳定的变形镁合金不必要对温度更低时相应的超塑性及力学性能加以限制。

·p.178·

在另一种关于常规工艺高温镁合金的研究中，Zelin等人(1991)证明，晶界滑动(GBS)控制了在最佳变形条件下的超塑变形。据报道，冷轧及退火得到的高温Mg-1.5Mn-0.3Ce合金板材，若晶粒尺寸从100μm减小至10μm，在400℃应变速率为$4\times10^{-4}s^{-1}$时，相应的流变应力为一半，且位错密度减至1/16。他们发现了Mg-1.5Mn 0.3Ce合金板材GBS所需的有效应力与消耗于位错运动且对超塑变形不起作用的晶内应力之

最佳比例，认为在400℃左右时，100μm晶粒尺寸试样，该比例为50%对50%。10μm晶粒尺寸试样则为70%对30%。在350℃，最佳比例为65%与35%。可能这种超塑性的最佳条件会造成EA55RS软化，因此会使PFC工艺所得到的明显的强度增量损失掉。因为EA55RS的显微组织中包含有温度不稳定的二十面体$Mg_{32}(Al,Zn)_{39}$型晶界相，与RSAZ91中的$Mg_{17}Al_{12}$类似，该二十面体相在300℃溶解(见4.4.9.3节)。

4.4.5 气体雾化及喷射成形的镁基工程合金

有价值的工艺改进包括喷射沉积技术，如Osprey工艺及液动压压实(LDC)，在这些工艺中，碎化了的液滴在部分熔融的已成表面上固结。在此之前该种液滴在惰性气体中保持不足一秒钟。液滴原位固结工艺足以使镁合金保留尺寸为1－50μm的细晶粒组织。晶粒尺寸与合金组成及所用的喷射成形条件有关(Faure等，1991；Lavernia等，1987；Vervoot和Duszczyk，1991；Elias等，1992)。喷射沉积避免了用模冷、熔体旋铸(见上述)及气体雾化(见下述)材料制造RSP镁合金所需的大量工序、诸如破碎及/或包套、真空脱气等。喷射成形(SF)材料通常含有最低程度的RS工艺污染物，如氧、所生成的氧化物弥散相、氢等等。因此，与常规铸锭工艺比较，材料断裂韧K_{IC}有较大改善，同时其它力学性能(强度、延性)和电化学性能亦有相当大的提高。

• p. 179 •

Faure等人(1991)报道，喷射沉积的Mg-7Al-4.5Ca-1.5Zn-1.0RE及Mg-8.5Al-2Ca-0.6Zn-0.2Mn合金的断裂韧性分别为30MPa $\sqrt{m}$及35MPa $\sqrt{m}$，这些合金的UTS(TYS)分别为480(435)MPa及365(305)MPa，断裂伸长率分别为5%及9.5%。两合金的断裂韧性和10^7旋转弯曲疲劳抗力优于I/MAZ80及由熔体旋铸薄带制得的RSAZ91＋2Ca。相应的显微组织由尺寸为3－25μm的晶粒及优先于晶界沉淀的$Mg_{17}Al_{12}$，Al_2Ca，MgRE及AlRE相组成(Faure等，1991)。与铸锭工艺的ZK60合金挤压及时效态以及AZ80比较(表4-25)，LDCMg-5.6Zn-0.3Zr及LDCMg-8.4Al-0.2Zr合金在不牺牲强度的条件下得到了更好的延展性(Lavernia等，1987)。尽管LDCMg-5.6Zn-0.3Zr合金含锆量较低且凝固条件不太极端，但该合金强度及延展性的组合与熔体旋铸的ZK60相同(Anonymous，1987)。LDCMg-Zn-Zr合金表明，再结晶会使挤压时晶粒尺寸达5μm，随后500℃固溶化1h并于130℃时效48h后，晶粒粗化到30－40μm。但LDCMg-Al-Zr合金甚至在413℃、5h固溶化并在205℃、20h时效后未发现再结晶及粗化现象，这是由于存在更稳定的沉淀相如Al_3Zr之故，而这种相在前一种合金中是不存在的。又据报道(Vervoort和Duszcyk，1991)，喷射成形的镁合金QE22与相应的I/M合金比较，强度提高(＋40%)，延展性增加(从3%—10%)，耐蚀性提高1/3。Elias等人(1992)发现，56μm筛分过的Mg-Mn合金、纯铝及铝合金粉末共喷射后，存在细到30nm的固态沉淀相，而喷射沉积的WE54具有10μm等级的等轴晶粒。在喷射态中所有这些合金的孔隙度不超过5%。

由于改进了喷咀，因而可得到尺寸分布范围更为狭窄的、更细的且形状更为球形的粉末(Hopkins，1991－1993)。虽然气体雾化热放散条件不如模冷法严格，但因喷射沉积技术的出现，而使人们激起了用气体雾化法(GA)开发单体及复合镁基合金的兴趣。有人提出(Ünal，1992)，若生产条件相同，则镁基和铝基粉末平均直径无基本差别。L4及L5合金

气体雾化使合金在保持相同(L5与L3比较)或约低10%(L4与L2比较)强度值情况下,腐蚀速率明显降低(1.3—1.5mm/年)且无局部腐蚀出现,但腐蚀速率仍高于相应的模冷淬火合金(见4.4.3.1节;合金牌号见表4-24)。虽然腐蚀速率的改善不是所用的RS工艺类型所固有的,但人们认为(Joshi等,1989,1992),粉粒间氧化物分布对RS镁合金腐蚀行为的影响较沉淀的影响更为重要,如Allied及Pechiney/Norsk用熔体旋铸开发的RS镁合金所得的结果那样(见上述)。尽管球形粉可使粉粒表面带来的表面氧化物分布更好,但冷压的RS镁合金坯的脱气方法(有包套或无包套)及脱气温度仍是使这类用模冷、熔体旋铸的工程镁合金具有最优腐蚀性能的决定性因素(Joshi等,1992;Baliga等,1992;见4.4.3.1)。

超声雾化Mg-3.2Nd-1.1Pr-1.5Mn合金并随后低温固结可得到令人满意的结果。Krishnamurthy等人(1988,1989)报道,与最强的I/MZK60合金(表4-27)比较,上述合金尽管不含任何固溶强化元素如铝及锌,但室温下有好得多的抗拉强度以及更好的耐蚀性。该合金在250℃脱气1h,250℃预热2h,250℃热等静压6h,随后250℃加热2h并在100—250℃以12∶1及20∶1的挤压比或150—250℃以8∶1的挤压比挤压,通过上述工序后可使粉粒间达到满意的结合而无孔洞生成。但若不能满足这些条件,则GAMg-3.2Nd-1.1Pr-1.5Mn可能得不到令人满意的固结。

• p. 180 •

表4-27 气体雾化(GA)及喷射成形(LDC&SF)的镁基工程合金[a]

方法及合金	UTS (MPa)	TYS (MPa)	伸长率 (%)	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	腐蚀速率 (mm/year)
LDC Mg-8.4Al-0.2Zr[b]	351	253	18		
LDC Mg-5.6Zn-0.3Zr[c]	354	303	14		
SF Mg-7Al-1.5Zn-4.5Ca-1.0RE	480	435	5	30	0.46
SF Mg-8.5Al-0.6Zn-2Ca-0.2Mn	365	305	9.5	35	0.15
SF QE22	350	290	10		3.3
Ga Mg-3.2Nd-1.1Pr-1.5Mn	427	420	5.1		0.28
Ga AZ91	400	350	10		
Ga ZE63	430	410	4		
Ga ZK60 T6	403	376	17		
GA QE22	415	380	4		
GA Mg-7.9Al-0.7Si	405	291	19		14.7

a. 若未作说明,则为挤压态;b. 205℃ 20h处理后;c. 130℃ 48h处理后.

Kainer(1989,1990,1991a)报道,与I/M镁合金AZ91、ZE63及QE22比较(表4-27),这些合金气体雾化挤压态强度提高40%—300%(Kainer等,1991)。GA AZ91的主要改善表现在时效效应上,该合金经175℃,3h时效后,挤压态最大UTS值为400MPa,而最大TYS值为350MPa。未进行晶粒尺寸研究以致不能在更量化的基础上说明这些结果(见4.4.9.2节)。与相应的I/M合金相比,这些GA镁合金的延展性或降低或仅有微小改善。研究者认为,细小弥散的金属间化合物及氧化物(后者在铸锭材料中不存在)阻碍了

350℃挤压时的再结晶。随后的形变热处理改善了这些单体 PM 镁合金的力学性能(Kainer,1989,1990)。用 SiC 质点增强,使 GAAZ91 合金弹性模量每 Vol%SiC 增加 1.4GPa,GAQE22 的弹性模量则每 Vol%SiC 增加 0.7GPa(Kaine 等,1991;也见 4.5 节及表 4-29)。最后,报道了气体雾化的 Mg-8Al-0.8Si,达到 TYS=291MPa(晶粒尺寸 2μm),UTS=405MPa 以及伸长率 19%,但相应的腐蚀速率相当差(Garboggini 和 McShane,1992)。

· p.181 ·

4.4.6 快速凝固工艺(RSP)的镁锂合金

4.4.6.1 发展现状

开发 Mg-Li 基合金要求:克服锂在密排六方的 α-Mg 中低的强化效应;在(α+β)及体心立方的 β-Mg 合金中,能降低含锂量较高时的软化;能提高常规工艺下有沉淀硬化添加剂,如铝、锌及银的合金之过时效抗力、蠕变抗力、应力腐蚀开裂抗力、大气腐蚀抗力和晶内脆化以及可取代有毒元素如钍及镉。以上要求促进了用 RSP 法生产 Mg-Li 基合金。RSP 的基本目标是得到较常规方法更为细小、更为热稳定的弥散中间相。尽管 RSPMg-Li 合金密度低,但目前仍不能与新型高强 RSP 镁合金相竞争(见 4.4.3 节,图4-48及4-49),特别明显的是塑性变形抗力(比较表 4-24及4-28中的 TYS 值)。

Meschter 和 O'Neal(1984)及 Meschter(1986)报道,双辊淬火的(α+β)Mg-9Li-2Si(或 2Ce)合金较常规铸造的 Mg-9Li 强度提高 50%－60%(表 4-28)。强度增量的一半来自快速凝固,另一半则是由于更细的 Mg_2Si 及 Mg_9Ce 弥散相。然而相应的 Hall-Petch 晶界强化系数 K_y 非常低(见 4.4.9.2 节及图 4-59)。在 150℃时,强度的改善更为明显,此时,不论是否含 1%Si,强度增量为 RSMg-9Li 的三倍,含 1.7%Ce 时,强度增量达四倍。细小的金属间化合物弥散体会触发再结晶,因此固结时晶粒发生进一步细化,但他们发现,由于暴露到 300℃温度下会使显微组织稳定化,因而在更高温度下会抑制单向负荷下的动态再结晶。

表 4-28 快速凝固的镁锂基合金挤压制品

方法[a]和合金	UTS, MPa	TYS, MPa	伸长率, %
I/M Mg-9Li	124	103	14
TR Mg-9Li	155	131	12
TR Mg-9Li-2Si	196	160	17
TR Mg-9Li-2Ce	188	157	18
I/M Mg-10Li-5Si[c]	128	98	22
MS Mg-10Li-5Si[c]	205	200	0.6[b]
I/M Mg-8Li-5Al[c]	168	145	8
MS Mg-8Li-5Al[c]	208	200	1[b]

a. TR=双辊淬火,MS=熔体旋铸;b. 在试样中有不均匀性;c. 数据来自 Schemme(1993b).

Grensing 及 Fraser 认为(1987),离心雾化的 Mg-8Li-1.5Si 的晶格常数减小是由于锂在 α-Mg 中过饱和之故,硅可与锂共存于扩展的固溶体中,300℃、2h 过时效后存在非常细小的硅化物支持了上述观点。Kalimullin 等人(1986,1988)及 Kalimullin 和 Berdnikov(1986)报道,用激光表面处理的 Mg-8Li-5Al-4Cd-1Zn-0.4Mn 合金(前苏联牌号 MA21),由于细小的准共晶表面结构,因而改善了蠕变抗力和耐蚀性(在 3%NaCl 溶液中改善达一个数量级)。激光处理的二元 Mg-8Li 合金显微硬度较相应的下面层高 40%,若用纯铝先包复,则增加 600%以上(Schemme,1993a)。

表 4-29 镁金属基复合材料(MMCs)的力学性能

MMC	模量 (GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)	温度 (℃)	注释	参考文献
P55/AZ91C (40 Vol%)	172	829	827	RT		Goddard 等.,1986
FT700/AZ61 (57 Vol%)			968	RT		Rabinovitch 等.,1992
Mg/T300			325	RT	纤维表面经处理	Hall,1991
Mg/T300			522	RT	无表面处理	
Mg-4Al/T300			328	RT	纤维表面经处理	
Mg-4Al/T300 (30 Vol%)			645	RT	无表面处理	
Mg/P55	159		659	RT	纵向	Chin 和
ZE41A/P55	204		279	RT	纵向	Nunes,1988
AZ91C/P55	184		587	RT	纵向	
Mg/P55	20		12	RT	横向	
ZE41A/P55	25		19	RT	横向	
AZ91C/P55 (40 Vol%)	28		45	RT	横向	
AZ31B/SiC_p20Vol%	79	270	341	RT	搅拌+挤压	Mikucki
	68	167	215	150		等.,1990
Mg-Zn6/SiC_p 20Vol%	75	418	466	RT	搅拌+挤压	Mikucki
	66	332	390	95		等.,1990
	59	227	281	150		
	50	133	173	200		
ZC71/SiC_p 12Vol%		370	398	RT	搅拌+挤压	Wilks 和
		230	346	100		King,1992
		121	159	200		
Mg/Al_2O_3	50		217	RT	挤铸	Kainer,1991 b
			134	200		
Mg-2.5Ag/Al_2O_3	53		258	RT		
			152	200		
Mg-2.5Nd/Al_2O_3	60		280	RT		
			253	200		
QE22/Al_2O_3 20 Vol% Saffil	58		280	RT		
			252	200		
QE22/($Al_2O_3$10Vol% +SiC15Vol%)	77	290	330	RT	挤铸	Schröder 和
			190	200		Kainer,1991

• p. 182 •

Schemme 和 Hornbogen(1990)及 Schemme(1993a)报道,二元 Mg-Li 合金在熔体旋铸及铸锭工艺两种状态下,其显微硬度最大值出现在 5%Li 处,即 α 与($\alpha+\beta$)两相区的边界线上。RS 合金较相应的 I/MMg-Li 合金显微硬度最大增量为 24%。在($\alpha+\beta$)两相区,不论是 RS 合金还是 I/M 工艺的合金,在含锂量更高时软化特别明显,而在体心立方的

β-Mg 浓度区内，合金软化相对较小(Scheme 和 Hornbogen，1990；Scheme，1993a)。这些结果证实，含锂量更高时，体心立方的晶体结构对合金软化起主要作用，而锂含量在 11％以上时，锂浓度本身只起次要作用。含 11％Li 以上的二元 RS Mg-Li 合金与相应 I/M 合金比较，硬度增量不超过 10％。因而，将体心立方结构的 β-镁合金作为一种备选材料，以应用于有苛刻要求的结构中，看来还存在问题(见下面)。Schemme 及 Hornbogen(1990，1992)及 Schemme(1993a，b)报道，挤压态的 RSMg-10Li-5Si 薄带较相应的 I/M 合金强度提高 60％，RSMg-8Li-5Al 的强度增量为 24％，强度达 210MPa(表 4-28)。一个使人感到兴趣的现象是，加入 5％Si 和 Al 分别使最大强化效应由 α-相区转移至 10％和 8％Li 的($\alpha+\beta$)-两相区(Scheme 和 Hornbogen，1992；Schemme，1993a)，而在上述两个三元系中，较高或较低锂含量时，强化增量均减小。研究者认为，合金开始软化的成分向更高含锂量方向，即向($\alpha+\beta$)两相区转移，是由于硅在体心立方的 β-镁中过饱和，并生成尺寸 20－30nmMg_2Si 质点之故(Scheme 和 Hornbogen，1992)。但一份更为完整的评价报告认为，晶粒尺寸是 Mg-Li 中一种等效的强化机制(图 4-51，也见 4.4.9.2 节)。

• p. 183 •

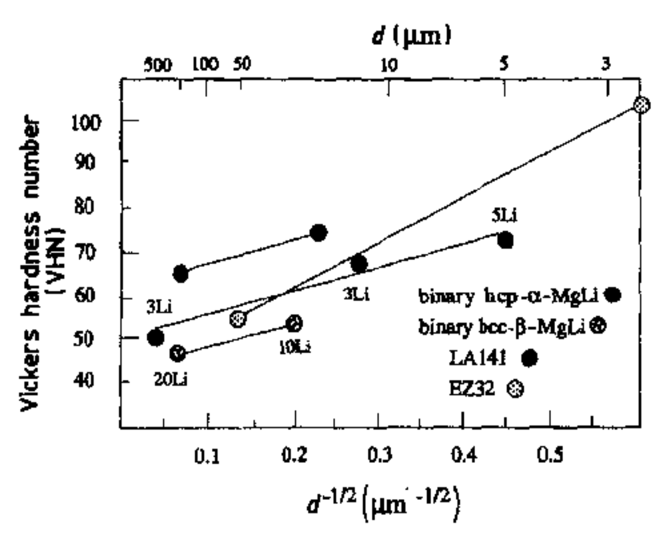


图 4-51　镁锂合金的 Hall-Petch 型关系，用维氏硬度值与晶粒尺寸平方根倒数值关系表示，对一二元合金给定结构来说，此关系似乎与锂浓度无关(用 mass％表示)。为比较起见，薄片冷却态的 EZ32 的数据亦在此图中表示(Hehmann，1984；Scheme，1993a)

4.4.6.2　镁锂氢合金

Haferkamp 等人(1990，1992，1993)近来宣称，以富氢的 Mg-16％Li(40at％)合金熔体用气体雾化法在开发体心立方的 β-MgLi 合金方面具有大的潜力。据报道(Haferkamp 等，1990)，浓度为 0.12％(2at％)的氢在激冷铸造的 Mg-16Li 合金中生成尺寸 10－40μm 级的锂氢化物和/或氢化了的锂小区。激冷铸造的 Mg-6Li-0.12H 合金强度未获改善，而气体雾化的 Mg-16Li-0.12H 合金与具有 100MPa 强度的 Mg-16Li 合金比较，强度只有不大的增量 20MPa。Haferkamp 等人认为(1990，1992，1993)，(i)氢原子在镁中具有高的可动性，(ii)氢与锂的亲和力可作为捕获及捆缚同样非常可动的锂原子的手段。根据 Borbe 及 Erdmann-Jesniter(1983)首先提出的这种假说，Haferkamp 提出，体扩散有助于锂的起伏

以控制体心立方的 β-镁合金的室温性能。气体雾化时,加入的氢量增加使(i)及(ii)项有助于生成更有效的氢化物弥散相,因而使强度达 300MPa(Haferkamp 等,1990)。然而,气体雾化并挤压的 Mg-16Li-4.6Al 合金的最大强度仅 200MPa(伸长率 20%),而相应的 I/M 合金为 264MPa(伸长率 9%)。认为该合金是用氢及 PM 技术开发高级合金的一个基础合金系(Haferkamp 等,1992)。

• p. 184 •

在许多其它合金系中已观察到 Portevin-LeChatelier 型塑性流变而未将速率控制的机制归因于扩散。Haferkamp 的假设留下了大量值得考虑的问题:

1. 报道指出,所有 Mg-Li 合金,包括 β 体心立方结构的合金均具有正的 Hall-Petch 比例常数 K_y,但截距 $\sigma_0^{h.c.pMgLi}>\sigma_0^{Mg}$ 和 $\sigma_0^{b.c.cMgLi}>\sigma_0^{Mg}$ 说明,相应的力学性能由通过滑移的塑性流变所控制,而不是由经攀移的扩散流变所控制,这就要求 K_y 值为负(Hehmann,1995b;见 4.4.9.2 节)。
2. b.c.c. β-Mg-16Li-0.12H 合金具有所有已报道的 K_y 值中的最低值(图 4-59)。说明,当与未曾有意加入氢的 Mg-Li 合金比较时,因加入氢使晶界强化效应降低而不是增加(4.4.9.2 节)。b.c.c. β-MgLi 合金的 K_y 值在纯铝值的范围内,但尚未有人将纯铝的低 K_y 值归因于扩散。
3. 对 b.c.c. β-MgLi 及($\alpha+\beta$)合金所达到的 K_y 值来说,大约 300MPa 的强度会要求晶粒尺寸为 0.1—0.3μm(图 4-59)。b.c.c. β-MgLi 合金已报道的最小晶粒尺寸为用模冷法的 10μm 级(Das,等,1988;Schemme 和 Hornbogen,1992),而模冷法提供了远较气体雾化更为极端的冷却条件。
4. 扩散可能是弥散第二相粗化的速度控制因素,但力学性能常由基体位错对这些弥散相和其它障碍、包括晶体结构本身的作用来控制。但是,所生成的氢化物还必须与加入到镁中的硅和稀土元素所生成的中间相进行更有效的竞争。
5. 然而,扩散与原子性质有关,因而它正比于所含组成元素的平均熔点。考察相图实际上使原子性质如扩散含糊不清(见 Haferkamp 等,1990,1992,1993;Borbe 和 Erdmann-Jesnitzer,1983)。因此增加用氢量易增强而不是降低速度控制的变形机制的热激活敏感性(Schemme 和 Hornbogen,1990,1992;Schemme 1993a;Haferkamp 等,1990,1992,1993;Borbe 和 Erdmann-Jesnitzer,1983)。
6. 体心立方的 β-Li 虽然还未鉴定其有序度,但从热力学上讲是一种有着大溶解度范围的同成分熔化的 b.c.c. 化合物,而不是什么扩散问题。弹性模量最后增加到超过了 h.c.p. α-Mg 应影响堆垛层错能和/或特定的滑移系。但这种晶体学结构本身不能起动以攀移方式进行的非保守扩散流。除非热激活的滑移改变(交滑移、位错结),或有序现象或它们之间任何交互关系被排除,否则当前在更新型的 b.c.c. β-MgLi 合金中关于使用氢的研究仍然是纯推测性的。但是,在 h.c.p. α-Mg 及相应的 h.c.p. α-MgLi 合金中,扩散及攀移现象肯定未控制力学性能(Hehmann,1995b)。

• p. 185 •

显然,对镁合金的 RSP 研究还未达到它的整个潜力,但为未来更有效的研究工作打开了大门。除非了解 b.c.c. β-MgLi 中低强化效应和分级控制的变形机制,否则 Mg-Li

系，尤其是体心立方的 β 合金能否使镁具有取代塑料的能力还是有疑问的。

4.4.7 非晶镁合金

超高强度的非晶镁结构及过饱和 α-Mg 固溶体所具有的超高耐蚀性(见 4.4.8 节)，使开发亚稳态高级镁合金的非平衡工艺日益引起人们的关注。Calka 等人认为，镁具有很强的形成无晶态长程有序亚稳合金的能力。他们报道，熔体旋铸的 $Mg_{70}Zn_{30}$ 薄带可达 840MPa 的极高 UTS 值，此值相当于当前最强的商业镁合金强度的两倍(4.3.1.2 及 4.3.2 节)。结合 Hehmann 等人(1989)首次发现的过饱和固溶体优异的腐蚀特点，使亚稳镁合金成为开发优质轻合金的一个新途径。非晶及亚稳晶态或准晶镁合金的主要缺点是对自然时效敏感(图 4-52；Hehmann，1990a)及脆化(若重量问题是令人满意的)；它们通常低的热稳定性；以及大的重量问题，尤其对具有令人满意的热稳定性的非晶镁合金这一点更为突出(4.4.7.1 节)。本章作者之一(Hehmann，1984，1988，1990b)分析了与形成亚稳镁结构有关的成分限及热阈值。在这儿，评述了这个专题以及当前开发的各个方面。

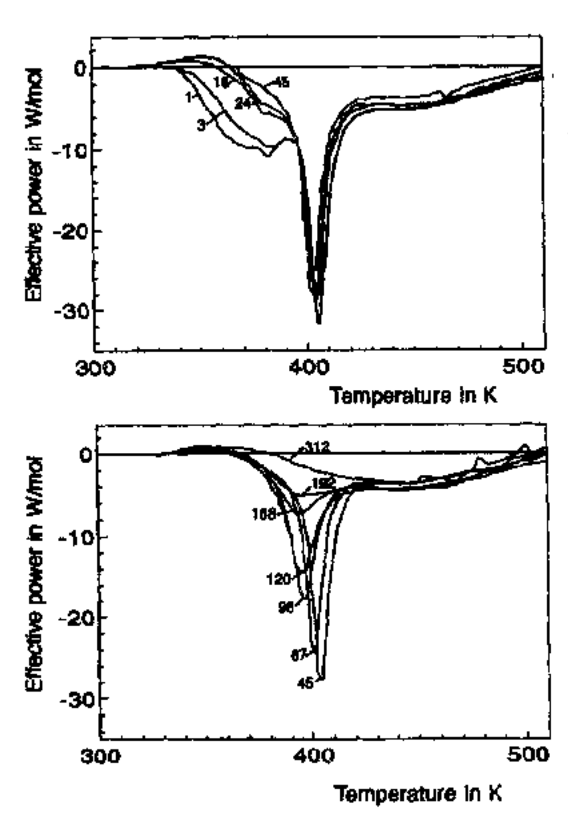


图 4-52 $Mg_{72.1}Al_{27.9}$合金的非晶结构在室温保持 13 天后非晶结构消失，用连续的示差扫描量热法(DSC)分析 x 小时后的结果来表示，(Hehmann，1990a)

• p. 186 •

4.4.7.1 液态淬火非晶化

10 多年前，Sommer 等(1982a，b)研究了易形成金属玻璃的 Mg-Ni 及 Mg-Cu 二元系中加入第三组元如银、锌、铝、锡、铅、锑及钙获得了广泛的玻璃生成范围。那时，对形成三元玻璃的镁合金系的研究集中于电子输运及涉及在镁中对理想金属键偏离的热力学性质。这些研究成为后阶段研究力学性能的理论依据(Hehmann 和 Jones，1986，1987，1990)。

在 Sommer 等人工作(1982a，b)的推动下，Hehmann 及其同事(1985)发现薄片冷却(splat-cooled)并部分非晶化的 Mg-Ni 及 Mg-Ce 箔有极高的硬度值，然后开发了全新技术及部分非晶的 Mg-Ni-Ca 箔(Hehmann，1986；Hehmann 等，1986，1988)。三元部分非晶的 Mg-Ni-Ca 合金具有极高的 UTS 值 1150MPa，或者说，是已报道的金属材料中最高比强值(即达 600MPacm^3/g，见图 4-53)。这些部分及全部非晶化的合金具有大的时效效应，在选择条件下进行热处理后有令人满意的腐蚀性能。随后 Inoue 等人(1988a，b，1989，1991)，Aikawa 及 Taketani(1991)和 Masumoto 等人(1992)在 RS Mg-Ni 及 Mg-Cu 基合

金中加入锶、镓、铝、铈、混合稀土及钇形成了类似的三元系并证明了 Hehmann 等人(1986)的观察和预测。这些三元和四元镁基玻璃的 UTS 值超过 1000MPa，非晶 $Mg_{90}Ni_5La_5$ 达到最高抗拉比强 436MPacm³/g(图 4-53)。Inoue 等人(1991)及 Masumoto 等人(1992)的非晶合金与 Hehmann 等人(1986)的合金比较，牺牲了强度但延展性更好。UTS=(K_H×显微硬度值)公式中的换算值 K_H 范围为 3.3－3.7，确定了 Mg-Ni-Ca 用的 K_H 值为 3.5(Hehmann 等，1986)。这类玻璃形成系的典型特征有：(i)按 DSC，晶化双峰温度 T_x 处于 120 及 200℃间，表明它们高度敏感于自然时效，(ii)有明显的玻璃转化温度，这点与 T_x>200℃的更为稳定的玻璃相同，(iii)所观察到的玻璃转化温度与晶化温度间有相当大的温度间隔 60K，(iv)晶化前，当温度高于 50℃就明显软化。然而，Hehmann 等人(1986)的比硬度数据仍比日本研究组的高 40%。显然，对 RSMg-Ni 合金来说，钙是一种优越的合金添加剂。

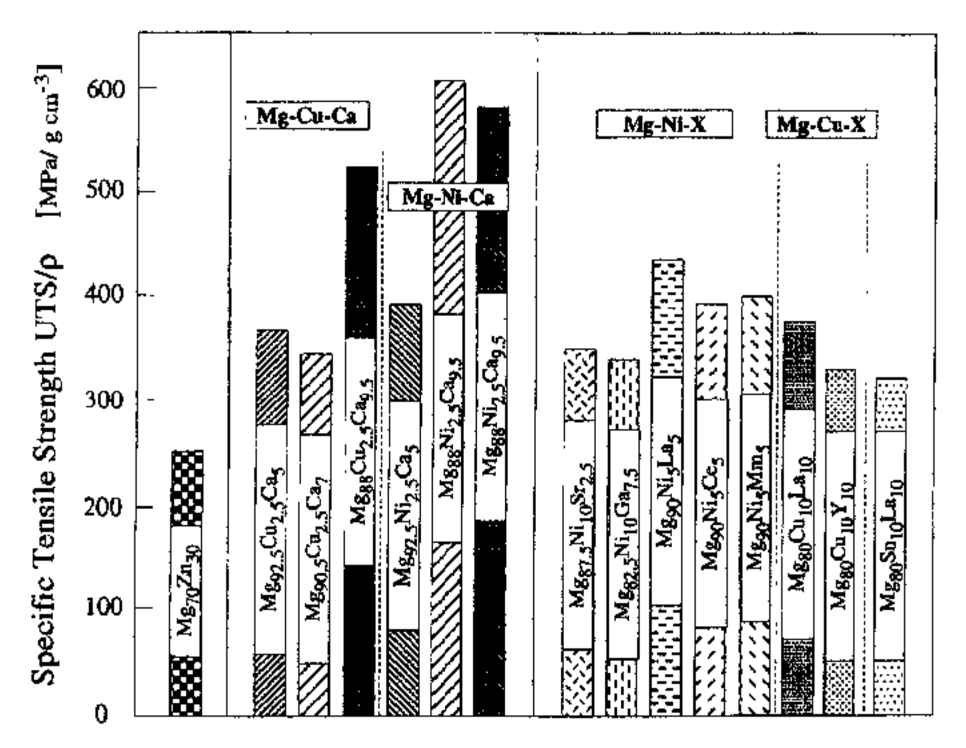


图 4-53 1977 及 1992 年间报道的非晶镁合金的比抗拉强度值。
左框：Calka 等，(1977)；中框：Hehmann 等(1986)；右框：Inoue 等，(1991)

•p.187•

自此以后，开发集中于非晶 Mg-Ni 及 Mg-Cu 基合金(Inoue 等，1991，Li 等，1992b)。提出了许多解释来说明镁基合金良好的玻璃形成能力。更新的解释涉及过冷液体的结构状态，包括随着过冷增加，粘度大大增加，如 Vogel-Fulcher 型粘度所示的那样，它采用液态扩散系数而不用通常的 Arrhenius 型扩散系数以及液态中与相应的平衡晶态长程序不同的短程序(Sommer，1993)。近来由 Kurz 等人(1987)及 Lipton 等人(1987)建立的生长模型中，在产生大量凝固所需的前沿速度范围内，随合金化程度增加，Vogel-Fulcher 型扩散系数急剧减小，这可从图 4-54 中 Mg-Ca 系得到证明(Hehmann，1995b)，正在进行的开发着眼于这一优点，即在镁合金玻璃形成的浓度范围内形成无偏聚固体只需低的凝固速

度。据报道，应用模冷型铸造方法足以在$Mg_{80}Y_{10}Cu_{10}$合金中得到临界厚度d达4.0mm的非晶横断面(Inoue等，1991)，而在非晶$Mg_{65}Ni_{20}Nd_{15}$合金中，$d=3.5$mm(Li等，1992b)。由于这些非晶合金低的热稳定性和/或较纯镁更高的密度，仍需要看看是否可找到应用。由于合金化，这些合金密度也比铝高很多。

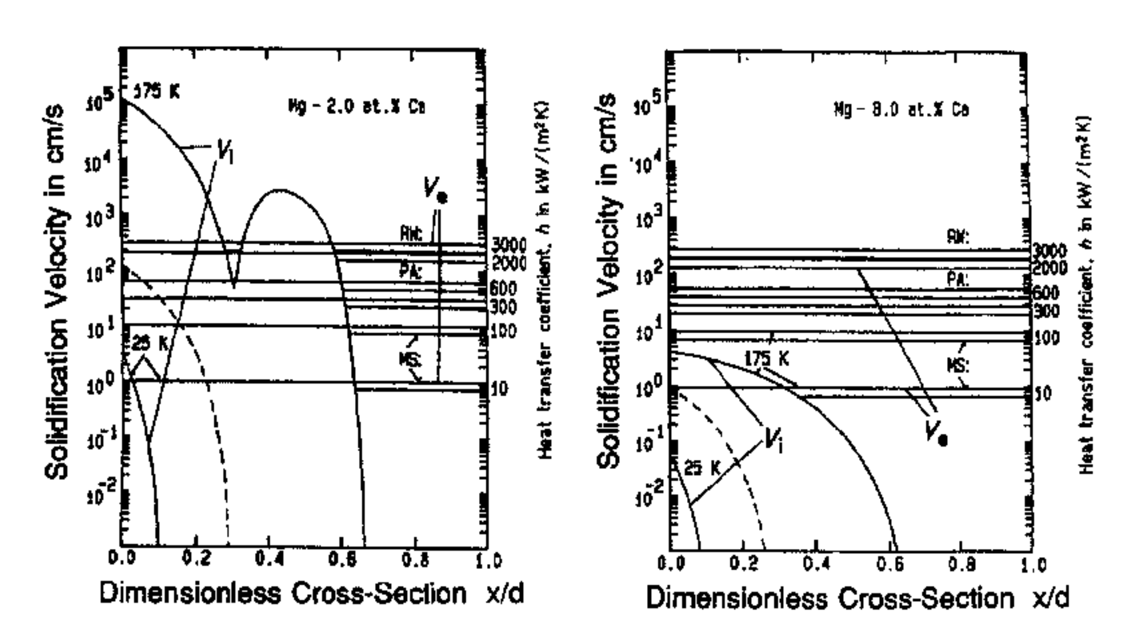


图4-54 在整个用相对单位表示的横截面范围内，内部(V_i)及外部(V_e)控制的生长速率。当$V_e>V_i$时，开始外部控制，后者考虑了六种不同的传热系数h[在右边以kw/(m²k)给出的数字，旋转叶片法(RW)(2—3000)，活塞-砧法(PA)(3—600)、薄片冷却及熔体旋铸(MS)(10—100)]。假定为牛顿冷却条件，如水平横线所示。内部控制的生长速率表明，凝固前沿速度的急剧降低与横截面及钙在镁中合金化程度有关。将钙含量增加到四倍，在起始过冷至175℃瞬间，凝固速度从由热扩散控制的理论速度10^5cm/s降低至溶质控制的大约4cm/s。浓度较低的合金过冷至175℃后，内部控制的生长速率之最小值是由于从热扩散向具有相当于声速的最大值溶质扩散转变之故。所表示的结果为起始过冷范围从25至175℃，平均值为100℃(虚线的情况)

4.4.7.2 固态非晶化

• p. 188 •

改善非晶镁合金热稳定性的另一途径是固态镁基混合物的机械加工。用冷轧制备的交替相间的镁、镍复合层(Ameur等，1991)、预合金化晶态Mg-54Zn(30at%Zn)(Calka和Redlinski，1989)和Mg-Al-Ca基的元素粉末(Hazelton，1991)的机械合金化已表现出非晶化潜力。近来King及Hehmann(1992)报道了高能球磨制得的部分非晶粉末(WE54+3—9%Al_2O_3)，晶化峰拓展到500—600℃。在对形变热未优化处理的工艺条件下，相应的挤压态合金室温下初步强度值在400MPa以上(伸长率3%—8%)，而250℃时为200MPa以上(伸长率50%—60%)。发现合金中存在尺寸小于1μm的未探明的弥散沉淀相，这些弥散相抑制了380℃挤压时的再结晶。研究者认为，合金组元间的原位放热反应生成了新型难熔的弥散相，与未磨的预合金化粉末混合体比较，上述难熔相的体积分数为两倍(King和Hehmann，1992；Hehmann，1992b)。

4.4.8 超饱和固溶体

· p. 189 ·

合金化钝化定义为用合金化方法改善纯基体金属的腐蚀性能。据报道，用剂量为10^{17} Fe^{+}离子/cm^2注入AZ91合金会造成钝化(Akavipat等，1985)。这种现象被认为与铁原子在原子尺度范围的均匀分布有关。众所周知，铁杂质是镁合金历史中造成灾难性失效的最严重微电池条件之一，然而离子注入表面太薄以致子在空气中刮掉后不能生成有自医功能的镁表面膜。

在1987年，Hehmann及其同事们发现(Hehmann 1987，1988；Hehmann等，1989)，扩展的固溶体，如铝在h. c. p. α-Mg中的扩展固溶体表现出新型的阳极极化特征，包括：在非常低电流密度时有一阳极平台；坑蚀电位实际上移向更惰性的值；以及在pH值小于5.0的加氨含氯水溶液电解液中的Tafel型斜率推导的年腐蚀速率在某些情况中低达1×10^{-3}mm/year，而上限为0.25mm/year。为比较起见，在同样条件下进行实验，可发现纯镁的腐蚀速率比0.25mm/year高得多。根据这些研究，可以认为，镁或有意加入的合金溶质从相应的扩展固溶体中选择性溶解，是使镁及其合金因暴露在干燥空气或潮湿环境中形成的表面氧化物和氢氧化物稳定化以及改善其拓朴学粘附性的主要的、起重要作用的机制。这些看法基于Tammann(1919)及Tischer和Gerischer(1958)的研究。他们报道，Cu-Au及Ag-Au固溶体中随着更惰性同时也起钝化作用的合金组元(即金)增加，坑蚀电位增加而阳极电流密度降低。随后Pickering及Wagner(1967)的工作证明，表面氧化物的稳定性反比于惰性较差的组元按体积扩散通过薄层固溶体表面层的一维扩散通量。据此，Hehmann(1987，1988)及Hehmann等人(1989)表示，此原理也适用于镁基固溶体，即适用于含镁量大于50at%的镁基合金。因此在铝的端际固溶度扩展(TSSE)-α-Mg表面会生成一种富铝的反应合金层，其厚度应相当于15—60mm，该反应合金层会促使表面生成更稳定、更为共格的氧化物尖晶石如$MgAl_2O_4$(Hehmann，1988；Hehmann等，1989；Baliga和Tsakiropoulos，1992；Baliga等，1992)。

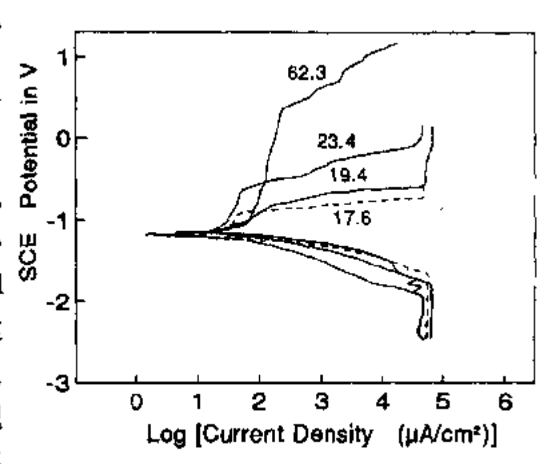


图4-55 用熔体旋铸制得的α-Mg中含17.6%—23.4%Al的单相固溶体及含62.3%Al的冷铸Al_8Mg_5相在相当腐蚀性电解质中(充气的0.001molNaCl溶液，pH4.9，25℃)用6mV/s的扫描速度获得的动电位极化。对相应的两相铸造材料来说，最后的阳极极化特征不明显(Hehmann等，1989)

· p. 190 ·

自那时以来，正在进行的研究和开发已增加了一个方面，即用快速凝固镁合金的端际固溶度扩展来钝化。这是一个新颖课题，因为在利用端际固溶度扩展方面，到目前为止只将其考虑为新型镁合金弥散强化的一种先驱相以使时效效应更为增强。下面对这两个领域均进行评述。

4.4.8.1 α镁的钝化

Hehmann 等人(1989)通过与α-Mg 端际固溶度扩展有关的新(表面)现象,提出了显微组织的整体机制。目前,日益增多的研究计划正在肯定上述作者的观察和预测。Makar(1991)及 Makar 等人(1992)证明,在用氯化钾和氯化钠水溶液时,为固定 0.1mA/cm^2 电流密度所需的重新钝化时间与合金成分有关。熔体旋铸的 Mg-1Al 带大约需 70s,而熔体旋铸的 Mg-9Al 带则在 20 秒以下,此两合金中的铝均保留在 h.c.p.α-Mg 固溶体中。Baliga(1991),Baliga 和 Tsakiropoulos(1992)及 Baliga 等人(1992)报道,铸锭工艺的 Mg-16Al 合金的氧化物厚度为 100—200nm,相应合金薄片冷却(splat-cooled)产物则为 10－50nm,后者中的铝保留在表层下的α-Mg 固溶体中。上述作者发现,随着铝阳离子愈加均匀分布以及在氧化物中生成渗透性较差的 $MgAl_2O_4$ 尖晶石,层下固溶体愈加偏离平衡显微组织(铸锭<雾化粉末<薄片冷却态)(Baliga,1991;Baliga 和 Tsakiropoulos,1992;Baliga 等,1992),表面 $MgAl_2O_4$ 尖晶石最终转变为 Mg^{2+}/Al^{3+} 比值为 3∶1 的水滑石及水镁铝石(为水镁石的衍生物)(Baliga 和 Tsakiropoulos,1993)。若对平衡显微组织有足够大的偏离,并且若相应溶质具有类似于 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 的离子半径(例如,磷、镓、钴、铬、铁、锰、镍、钒及钛),那么很多三价溶质可推荐作为氧化物中镁和/或铝的均匀替代者。据报道,激光表面处理得到的α-Mg 中含 2.7%Zr 的固溶体,阳极极化效应增加,与 AZ91B 合金相比,有更好的耐蚀性(Subramanian 等,1991)。

根据这些研究,似乎直接观察到的是工件的钝化得到改善,而不是镁中铝的钝化。更近时间的研究和开发计划集中在合金化方法上,即镁的合金化不受相应组元液态不相溶混所限制。这个课题涉及到另一个项目,即预测这种组织的应用以致于不得不要求得到这种组织(Thorbeck 和 Hehmann,1996)。但是,Hirota 等人(1993)对这种假说,即α-Mg 的扩展固溶体中选择性溶解导致表面氧化物的溶质阳离子富集和稳定化,提出了最好的证据。他们报道了用 DC 磁控溅射制得的含 8-47Ti,20-77Zr,14-72Nb 及 18-77Ta(全部为 at%)的 h.c.p.α-Mg 扩展固溶体在 1mol HCl 水溶液中的阳极极化(图 4-56)。在这种电解液中进行钝化,所用电位相对于饱和甘汞电极电位为－0.68V(Mg-47Ti),－0.3V(Mg-57Nb)及－0.25V(Mg-38Ta)以上,并且观察到大量过渡金属(TM)阳离子及相应的 O^{2-} 阴离子

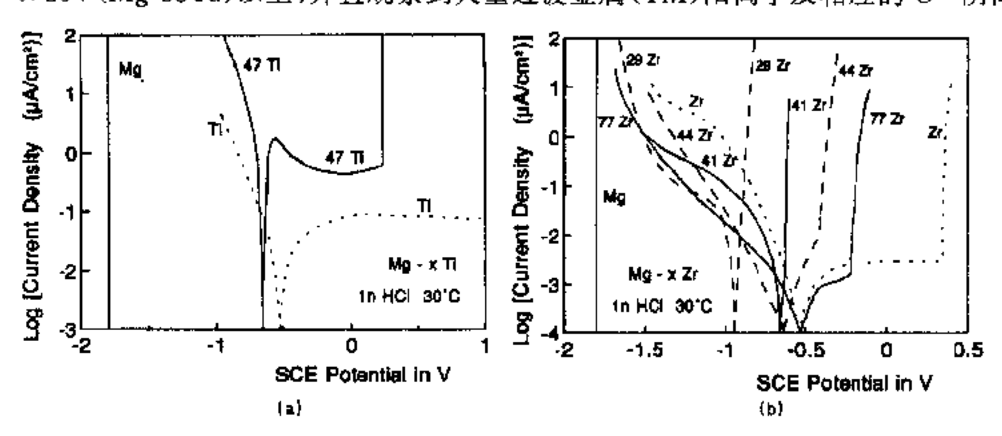


图 4-56 与图 4-55 同;此处是用磁控溅射制得的(a)钛及(b)锆在α镁中的单相固溶体,用 1mol NaCl 电解液,pH9,30℃。也表示了这种电解液对纯元素的影响(Hirota 等,1993)

富集以及 Mg^{2+} 阳离子和 OH^- 阴离子贫化(图 4-57)。空气中形成的氧化物厚度为 2nm，而在电解液中形成的不超过 4.5nm。溶质浓度高于 40at%时，年腐蚀速率由 Mg-Ti 系的 0.03mm/年降低到 Mg-Ta 系的 1.5×10^{-3}mm/年。Hirota 等人(1993)认为，扩展固溶体的晶态会妨碍充分的钝化。

· p. 191 ·

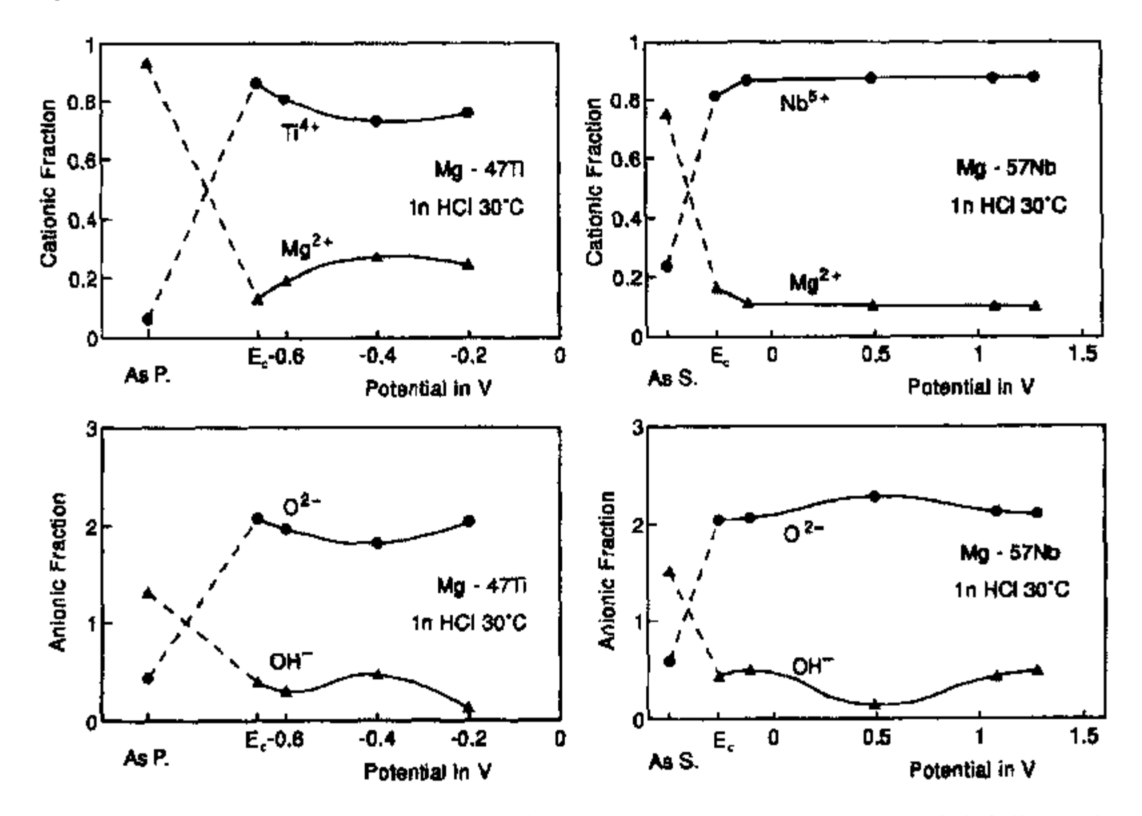


图 4-57　在图像 4-56 中一样极化时，在 α-镁中 47at%(63.6%)钛或 57at%(83.5%)铌的超饱和固溶体的表面氧化物中阳离子及阴离子分数。"AsP"：制备的状态；"AsS"：溅射后空气中暴露形成的表面膜。E_c 是腐蚀电位(Hirota 等，1993)

4.4.8.2　为提高时效效果的新颖成分范围

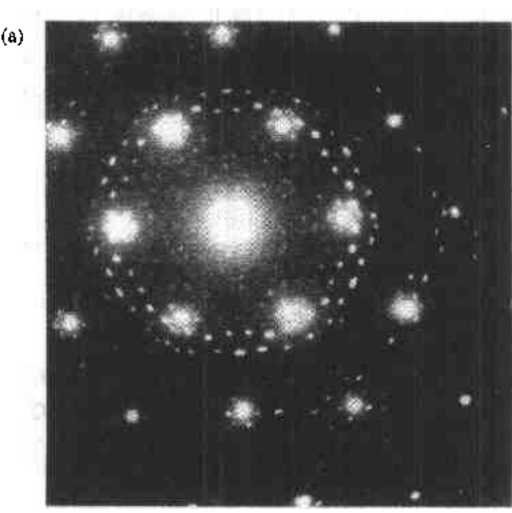
要求以非平衡凝固工艺形成 α-Mg 的扩展固溶体的元素数目已由 1986 年的 5 个元素增加到 1993 年的 36 个元素(Thorbeck 和 Hehmann，1996)。用熔体淬火法，在镁中的最大平衡固溶度扩展范围由银的 1.5 倍到钡的大约 1000 倍(Hehmann，1990b；Hehmann 等，1990)。虽然尚未报道系统地研究端际固溶度扩展的途径，但这种新的发展提供了一些新的应用(Thorbeck 和 Hehmann，1996)。钇在 α-镁中的扩展固溶体的转变序列包括 11 个部分地放热或吸热的显微组织演变(Sommer 等，1990)。而根据 TEM 及 DSC 工作，铝在 α-镁中的扩展固溶体则包括 6 个这种反应。尽管这些发展还未达到每个人均满意的程度，但已导致镁合金沉淀动力学目前认识上的重大进步(见 Polmear，1992)。当 α-镁中铝扩展至 22%时，就有可能确认至今尚未鉴别的 γ′相，该相在自然时效时生成，它的生成先于相应固溶体在更高温度下的吸热转变和放热分解(图 4-58)。直到最近，人们认为铝在 α-镁中固溶体的转变会直接导致平衡两相混合物(α+γ)的生成，此处 $\gamma=Mg_{17}Al_{12}$(Clark，

1962)。显然，当铝含量低于平衡端际固溶体极限时，不可能产生足够体积分数的 γ′超点阵以供电子显微术鉴定，因为溶质铝及溶剂镁有相似的原子结构因子(Clark，1986)。

· p. 192 ·

Rohklin 等人(1990)指出，没有含锡的 Guinier-Preston 区以及不存在平衡的 Mg_2Sn 沉淀相，因而使 Mg-9.9%Sn 合金固溶处理后只有低达＋10%的时效硬化效应。Vostry 等人(1991)发现，二元 Mg-10%Ca 的熔体旋铸带时效后，其显微硬度增量人约 40%，而熔体旋铸的 Mg-15%Y 带则发现有 100%的效应。

· p. 193 ·



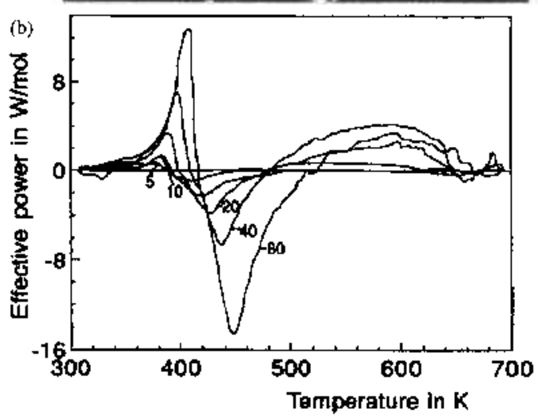


图 4-58 熔体旋铸的 Mg-23.4Al 带室温保持 12 个月后，(a)TEM 衍射花样及(b)用 K/S 表示的不同加热速度的 DSC 研究。自然时效后有序的室温相的吸热转变与余下的铝在 α 镁中的过饱和固溶体的转变一样强

大部分的这类研究涉及到 α-Mg 中固溶度的准一维扩展与溶质浓度的关系，而前沿速度及相应的过饱和在切过质点及箔横截面时急剧减慢和降低(见图 4-54)，这是因为放出了潜热之故。这种潜热会返回到淬化了的合金体积中再辉的、未凝固的液态部分。这种热流由合金比热与过冷度的关系所控制。因此，近来更专心致力于研究液态凝固动力学所加的一些限制(Müller 等，1992；Hehmann 和 Tskiropoulos，1992；Rohklin 等，1991)。Müller 等人(1992)综合应用关于树枝晶和平面晶体生长的辅外传热热流模型以及有关镁合金熔体的比热模型，报道了 α-Mg 中最大宽度约为 20μm 的扩展固溶体。Hehmann 及 Tsakiropowlos(1992)证明，在外部控制热流的条件下，亚共晶 Mg-Sr 合金无偏析凝固所需的前沿速度可增大到 4m/s 的最大值，相当于激光扫描速度达 6m/s 或以上。这些最大值是无偏析凝固的两种基本长大模式、即完全稳定性和溶质捕获之间竞争的结果。例如，亚共晶 Mg-Sr 合金要求应用高速激光于旋转的柱体试样，以便获得在各种气候条件下可靠的腐蚀性能。

4.4.9 快速凝固工艺(RSP)变形镁合金的开发原理

4.4.9.1 “干净的”晶粒细化对耐损坏性的影响

用常规工艺进行的微合金化基本目标之一是显微组织细化，以便提高相应镁合金的强度、热稳定性及变形能力以及减少显微缩孔。考虑用作微合金化的许多元素(Pekgüleryüz 等，1992，1993)是低熔点微量元素，这些元素可能以生成微电池性质的活化

第二相方式重新污染近来出现的高纯(HP)铸锭镁合金(见4.3.1.1节)。此外,因微合金化组元分配系数小于1,在采用常规铸造方法生产时,这些元素有重新分布在晶界的倾向。应该指出,在镁合金历史中的许多腐蚀失效是由于微电池性的活化夹杂物的作用而发生在实际使用寿命期间。快速凝固使显微组织细化(<1μm;4.4.2节),不仅导致较常规微合金化(10－30μm,见4.3.1,4.4.9.2,4.4.9.3节及图4-59)更有效的晶粒细化,它也有更高化学均匀性的优点,因此可避免常规微合金化可能带来的有害的以及无法预测的微电池现象。例如,Cotton及Jones(1989,1991)报道,RSMg-15%Al薄片(Splats)与I/MAZ91比较,前者腐蚀速率与铁杂质含量的关系较后者低一到两个数量级。他们认为这种改善是缘于基体因含铝而惰性化(4.4.8.1节)以及细化的铁夹杂物周围的质子的放电速率降低。常规微合金化可能增加HP镁合金对腐蚀的敏感性,但RSP增加非HP镁合金的耐损坏性并会进一步改善HP镁合金的耐蚀性。

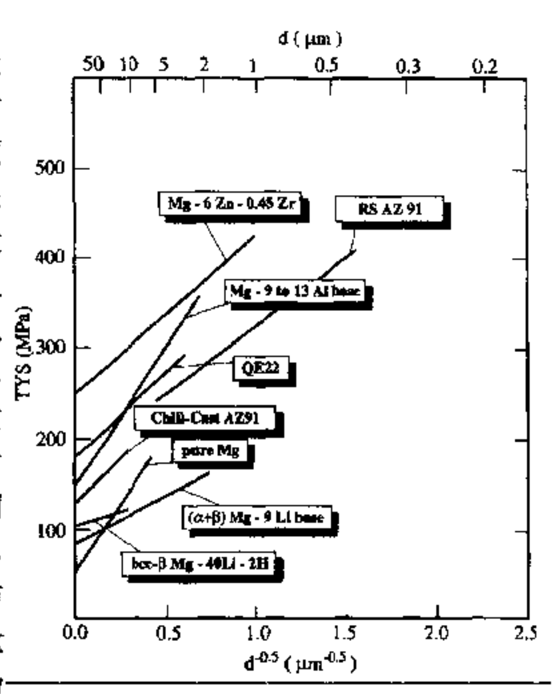


图4-59 用铸锭冶金及快速凝固工艺制得的挤压态镁合金的拉伸屈服强度σ_y与$d^{-\frac{1}{2}}$的关系(d为晶粒尺寸)。根据Hehmann的工作,此处未表示各个试样数据。注意Hall-Petch关系最右端表示所观察到的最小晶粒尺寸

· p. 194 ·

当存在230－700MPa静水压时,在压缩和拉伸载荷下,人们发现(Lahaie等,1992)RS AZ91显现出宏观的局部剪切带而无过早的晶界破裂以及无任何孪生迹象。在尺寸为1.2±0.5μm的晶粒内分布着尺寸为0.1－0.3μm的$Mg_{17}Al_{12}$质点。然而在同样条件下,晶粒尺寸为8-15μm的I/MAZ91表现出很明显的孪生。观察到的形状改变及那些1μm晶粒所得到的微观应变小于所施加的宏观应变。在室温下应变速率用$\dot{\varepsilon}=10^{-4}s^{-1}$(Lahaie等,1992),RSAZ91的断裂真(工程)应变由静水压力0MPa的0.1(10.5%)增加到静水压力700MPa的1.6(400%)。因此,晶粒细化到大约1μm时,认为可激活新的变形机制,导致晶界滑动及室温下新的流变过程,因而大大改善了变形镁合金的延展性。这些结果不仅肯定了晶粒尺寸为5－10μm范围的延性转变(图4-7),如Emley(1966)对纯镁所表示的那样(4.2.2.3节)。他们也认为,如果不用RSP是难以达到这种晶粒细化的。

4.4.9.2 晶粒细化对Hall-Petch强化的影响

· p. 195 ·

在$T=77-273$K,应变速率$\dot{\varepsilon}$为$10^{-4}s^{-1}$时,RSAZ91压缩断裂应力在650MPa及750MPa间。室温下,应变速率为$\dot{\varepsilon}=10^{-4}s^{-1}$时(Lahaie等,1992),RSAZ91的抗拉断裂应力从静水压力为0MPa时的400MPa增加到静水压力为700MPa时的900MPa以上。后

一强度值相当于 $E/70$。在大约相当于理论切变强度的应力下，若因晶粒细化抑制了晶间破裂，则可认为局部化切变成了限定强化的机制。

这种假设的正确性可用 Hall-Petch 比例常数 k_y 对晶粒细化的反应来检验。Nussbaum 等人(1989b)建立了一种 Hall-Petch 型关系，即未改型的 RSAZ91 合金之屈服强度(TYS)与晶粒尺寸 d 的函数关系

$$\mathrm{TYS} = \sigma_0 + K_y d^{-\frac{1}{2}} \tag{4-3}$$

此处，$\sigma_0=130\mathrm{MPa}$，而关连系数 $k_y=210\mathrm{MPa}\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$。Jones(1991)认为，Allied Signal 开发的含硅及含稀土的 RSMg-Al-Zn 基合金，其 TYS 数据与 Nussbaum 等人(1989b)的数据一致。实际上 Allied 提供的 σ_0 及 k_y 值要高一些(见 Hehmann，1995b，图 4-59)。显然，硅及稀土不仅在破碎的薄带、鳞片及小滴固结时形成钉扎位错及晶界运动的温度稳定的弥散相，因而起着显微组织稳定剂的作用，而且也在凝固和/或固结时为更有效的晶粒细化本身起形核剂及催化剂的作用。因而，与无这类添加剂的合金比较，这类添加剂的最基本作用是在整个工艺过程中提高因晶粒细化而提供的晶界强化效应。

20 年前，Isserow 及 Rizzitano(1974)已报道了用 RS 细化晶粒作为改善用"微观淬火"的 ZK60 合金强度的主要因素之一。相应的 k_y 值在 Nussbaum 等人(1989b)报道的范围内，而截距 σ_0 似乎明显高于 Mg-Al-Zn 合金的相应值(图 4-59)。从镁合金 QE22 的文献中证明，其 k_y 值为 $185\mathrm{MPa}\cdot\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$(Vervoot 和 Duszczyk，1991)。Meschter 报道(1987)，固溶处理的 RSMg-10.9Al 合金较铸锭工艺的 Mg-9Al 合金强度增量为 68MPa，此增量与假设 Hall-Petch 因子 k_y 为 $337\mathrm{MPa}\cdot\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$时，晶粒尺寸从 100μm 减至 11μm，即为铸锭工艺的十分之一相符合。然而，上述沉淀硬化的 Mg-Al-Zn 基及 ZK60 合金与纯铝比较，k_y 值低得多(见图 4-59；Cottrell，1975)，单相 Mg-Al 合金的值大于纯镁($280\mathrm{MPa}\cdot\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$)及常规镁合金($280\mathrm{MPa}\cdot\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$；Hall，1970)。Meschter(1987)报道的多相 RSMg-13Al-1.2Si 合金的数据与二元 Mg-10Al 合金外推至更小晶粒尺寸所表示的数据符合得很好(图 4-59)。最后，Mg-Li 基合金所报道的数据为，$(\alpha+\beta)$Mg-Li 基合金为 $100\mathrm{MPa}\cdot\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$(Meschter 和 O'Neal，1984；Meschter，1986)，b.c.c. β-Mg-6Li-0.12H 合金为 $58\mathrm{MPa}\cdot\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$(Haferkamp 等，1990；图4-59)。这些数据是所观察到的镁合金的最低 k_y 值，由此可得到比晶粒尺寸小于 40－50μm 之纯镁更软的合金。

• p. 196 •

显微硬度研究证实了上述$(\alpha+\beta)$及 b.c.c. β-Mg-Li 合金的正而小的 k_y 值。二元 h.c.p. α-Mg 及 b.c.c. β-Mg-Li 合金(Schemme 和 Hornbogen，1992；Schemme，1993a)及三元工程合金 LA141(Das 等，1988)所报道的 k_y 数据大约为 $50\mathrm{VHN}\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$(图 4-51)。结果证明，在任何报道过的 Mg-Li 合金中，晶粒尺寸是主要的强化因素，而对一给定的晶体结构来说，合金化程度对比例常数 k_y 无明显影响。这些固溶体合金的截距 σ_0 与晶体结构及合金系有关(图 4-51；Hehmann，1995b)。Li 和 Jones(1992)发现，EA55RS 显微硬度也遵循 Hall-Petch 型关系，k_y 值为 $110\pm30\mathrm{VHN}\mu\mathrm{m}^{\frac{1}{2}}$，并由 300℃以上热处理时晶粒长大及显微硬度降低所证实。然而，也有报道(Project MAIE，1990)认为，显微硬度是用 RS 镁合金中第二相弥散质点的体积分数和尺寸减小来衡量的。因此显微硬度是一种将晶界强化效应与其它机制如多相工程合金中的沉淀硬化辨别开的有用方法，便于在更细节的晶粒尺寸

影响方面研究晶界强化的分级控制机制。

4.4.9.3 多相弥散体系

第二代工程 RSP 镁合金的共同特征是高体积分数的沉淀相和/或弥散相，这些相集中在网胞及晶界和/或均匀分布在细化了的晶粒中(图 4-60)。Juarez-Islas(1991)报道了聚集在胞界的 $Mg_{17}Al_{12}$，Mg_7Zn_3 及 Mg_2Si 相。在已凝固的薄片冷却(splet-cooled)条件下的 Mg-12Al-2.5Zn-0.5-3.0Si 合金中已存在这些相。

• p. 197 •

人们认为，Pechiney 及 Norsk 的新合金挤压态的显微组织全貌与成分上的细节无关(Nussbaum 等，1991)。这些合金具有尺寸为 0.3－0.5μm 的等轴 α-Mg 晶粒，它们轻微过饱和铝(Nussbaum 等，1990a，1990b，1991)，并含有尺寸为 0.01－0.1μm 的均匀弥散的第二相。小一些的弥散相(Mg_2Si，Al_xRE_y，Al_aAE_b)分布在晶内，而较大的 $Mg_{17}Al_{12}$型相则集中在晶界。据报道，$Mg_{17}Al_{12}$型相是在固溶体中含有钙及锌，在热处理时转变成不溶解的二元平衡 $Mg_{17}Al_{12}$相。所观察到的钙和锶对 RSAZ91 腐蚀行为和延展性影响的差别可能源于不同化学成分及产生的弥散第二相体积分数之不同(4.4.3.1 节及表 4-24)。据报道，RSAZ91＋2%Sr 合金第二相弥散体由 $Mg_{17}Al_{12}$及最终产生的 Mg_2Sr 和 Al_4Sr 组成，而在 RSAZ91＋2%Ca 合金中，则未发现 Mg_aCa_b 型第二相。发现了一种亚稳的含钙及含铝的金属间相而不是热处理时产生的尺寸为 0.05μm 的 Al_2Ca (Gjestland 等，1991；Nussbaum 等，1991)。估计在 RSAZ91＋2.3%Ca 合金中尺寸为 0.6μm 的整个晶粒内大约均匀分布有 10^{11}质点/mm^3(Gjestland 等，1991)。可以认为，这些质点较过剩相钉扎位错及晶界更为有效(4.4.3.2 节)。含 RE 和 AE 的第二相较镁基体会有更低的惰性，因而沉淀时可能减少环境带来的有效阳极区(Hehmann，1988)。对热处理后的 Mg-Ca-Cu 薄片(splats)进行了类似观察，证明 Mg_2Ca 从相应的过饱和固溶体沉淀时急剧改善了耐蚀性能(Hehmann 等，1986)。研究者认为，这类沉淀相甚至可中和因共存 Mg_2Cu 相而导致的非常有害的微电池效应。Al_2Ca 相可能起着类似 Mg_2Ca 的作用。

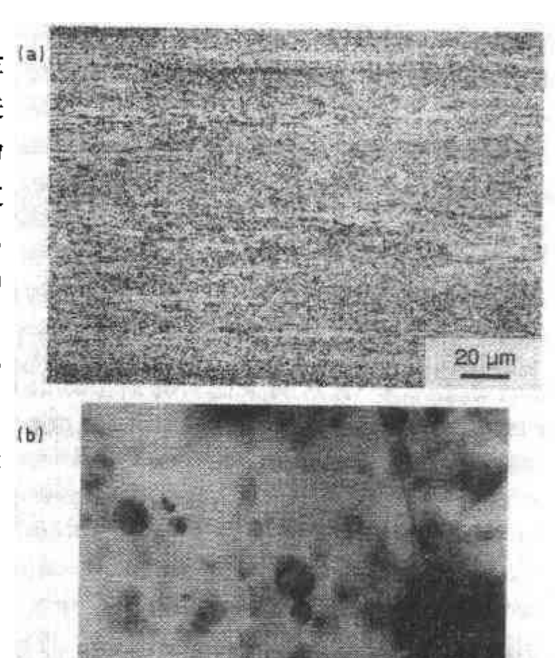


图 4-60 RSAZ91＋2%Ca 在 250℃以挤压比为 20：1 挤压后(a)光镜及(b)TEM 显微照片 TEM 照片显示了尺寸为 10－70mm 的 Al_2Ca 型沉淀相(承 Pechiney 同意)

与以前的报道(Das 和 Chang，1989；Chang 等，1987)不同，Li 及 Jones(1992)在 Allied EA55RS 合金显微组织中未发现任何 $Mg_{17}Al_{12}$或 Mg_3Nd 相。应指出，Allied 合金是这儿讨论的最高含锌量的工程镁合金(5%左右)。他们发现有两种显微组织区在挤压的 EA55RS 合金中共存，即沿横截面的细小拉长的 α-Mg 晶粒，晶粒直径 0.5μm 和达 5.0μm 以上的

粗晶粒区。挤压试样及185℃1h等时热处理后的试样出现大体积分数的细(即20nm)球状Al_2Nd相和相当粗(即0.1－0.2μm)的二十面体三元(Mg-Al-Zn)相。在两类显微组织中，两个相基本上分布于晶界和亚胞界。热处理达400℃时，Al_2Nd的尺寸不变。但300℃以上温度下，二十面体相溶解。有人认为，快速凝固时生成了Al_2Nb相，而二十面体相则相当于以前用RSP及该相成分机械合金化所得到的温度不稳定的二十面体$Mg_{32}(Al.Zn)_{49}$相(Ivanov等，1987；Graebner和Chen，1987)。此结果与Regazzoni等人(1991)的结果一致。Regazzoni等人发现，在RSMg-Al基合金中，当锌含量超过2%时，$Mg_{17}Al_{12}$相被晶态的$Mg_{32}(Al.Zn)_{49}$相所取代。但是，在更稀浓度的镁合金中，一种类似相的形成能力仍要鉴定。

·p.198·

高于300℃时，发现在较小晶粒界面上有一种含锌的$Al_{11}Nd_3$相关相，而在大角度晶界上也发现粗的MgZn沉淀相(Li等，1992a)。$Al_{11}Nd_3$相关相(T_m=1235℃)较共存的Al_2Nd相(T_m=1460℃)大一些(即70nm)。最后得到的弥散第二相分布在胞界，而胞界不是完全均匀分布的。然而，EA55RS有较常规工艺获得的化合物如Mg_2Si(T_m=1085℃)更为稳定的化合物。相应的"RSP"相至少较I/M工艺制得的镁合金中的相尺寸小一个数量级(4.3.2.2节)。这两个因素有助于防止RSP得到的细小显微组织发生退化，而这一点正是Mg-Al-Zn合金在固结时及在较高温度使用时所需求的。

4.5 镁金属基复合材料

轻质材料的众多应用要求高刚度和低热膨胀。不幸的是，镁的刚度及热膨胀次于与之竞争的材料，而且用常规手段不能得到明显改善。镁金属基复合材料(MMCs)提供了解决这些缺点的一个方案。采用具有高弹性模量及低热膨胀的材料，如氧化物、陶瓷、石墨、金属间相等等(见本丛书的Vol13)去克服这些缺点。方法是按混合原则(ROM)，即关系到镁基体和所用增强剂的弹性和热膨胀的加和行为从理论上进行预估。然而，最终的改善不仅与增强剂的性质和体积分数有关，而且也与形状(长纤维、短纤维、质点、片状物)及增强剂和镁基体间形成的界面有关。用这类增强剂改善镁的其它性质包括耐磨性，抗拉性能，特别是高温抗拉性能和蠕变抗力。

制造镁MMCs的各种工艺包括了用于制造铝MMCs的所有技术(见Vol.13)。所用的工艺及正在进行研究的有：在熔体中搅拌质点后铸造此合成的混合物；液态金属渗透(挤铸)；自致真空渗透；粉末冶金及挤压，辅以PVD和CVD技术或扩散连结以及最近开发的共喷射成形技术。

如同铝MMCs技术中的情况一样，制造有定向连续纤维的镁基MMCs要求应用PVD、CVD或扩散连结技术。更易于采用的生产技术，如液态金属渗透不能用于制造在合金基体中有等距离分布的纤维增强剂。对含有小体积分数纤维的镁MMCs来说，这是一个特殊问题。与采用铝基体相比，镁与增强剂间的高反应能力可得到更好的界面。然而，在几种镁基体-增强剂系统中，这种反应能力导致因高温应用时严重界面反应而带来的局限性。

·p.199·

许多材料已用于或试验用于增强镁。最重要的是石墨纤维、SiC 质点及 Al_2O_3 纤维和质点。因为镁不易生成碳化物，故碳纤维是镁的一种理想增强材料。石墨纤维的低密度可使复合材料的密度小于 $2000kg/m^3$。为改善润湿性，在涂复石墨纤维方面进行了大量工作，但用这些纤维制得的复合材料未表现出预期的优良性能（细节可见 Pekgüleryüz 的评述，1991）。

为改善润湿性，已用二氧化硅包复的石墨纤维进行了各种试验。Chin 及 Nunes（1988）报道，在用非晶 SiO_2 包复在这些纤维上时，Gr/AZ91C 具有较 Gr/Mg 及 Gr/ZE41A 更为优良的纵向及横向力学性能。由于涂层与稀土元素间的反应，观察到纤维-基体的衰变。这种研究证明了选择适当的纤维-基体系的重要性。

Diwanji 及 Hall（1987）发现，在 Mg-Al 合金中未涂复及未处理的石墨纤维较表面处理过的纤维使合金具有约两倍的力学性能。基体与纤维间结合好。基体中的铝与纤维表面反应生成细小的 Al_4C_3 沉淀相，并且该反应区不受热处理的影响。

采用未涂层的纤维并用挤铸法可获得令人满意的力学性能（Hall，1991）。表面处理改善了界面剪切强度但降低抗拉强度。倘若无连续裂纹通道通过所产生的脆性相，那么合金化元素会改善抗拉性能（Hall，1991）。

Bode 及 Hornbogen（1992）报道了石墨纤维和 Mg－1%Al 合金间优良的界面结合。在含铝量高的 Mg-Al 合金中如 AZ91，观察到 Al_4C_3 沉淀相迅速生成。因此，在深入考虑时，排除了这种合金作为石墨增强剂的基体材料。

Viala 等人（1991）研究了镁对碳纤维的成分、显微结构和力学性能的影响。纤维在饱和镁蒸气压下进行等温热处理（450－700℃）。他们的结论是，高度石墨化的纤维，例如树脂基的 p55 或 p100，存在镁蒸气时仍不受长时退火的影响，而含杂质的及无序的纤维，例如 PAN 基的 T300，会进行某种化学及显微结构的改变，这使它们的性能恶化。M40J/AZ61 定向复合材料抗拉强度高达 1400MPa，纵向杨氏模量达 200GPa（Rabinovitch 等，1992）。Kleine 及 Dudek（1992）研究了用 SiC 涂复的碳纤维界面，未发现纤维及 SiC 层有任何退化现象，他们发现的仅有产物是一些单个 MgO 质点。

碳纤维在纵向有负的热膨胀。可用于沿纤维方向零膨胀的复合材料（图 4-61）。碳纤维及镁合金的热膨胀差会在加工过程以及使用时的热循环中造成大的内应力。大部分内应力因界面滑移而降低。纤维-基体界面的结构极大地影响了这种弛豫。Armstrong 等人（1990）测量了一种 Gr/Mg-Zr MMC 中的内应力为 25MPa，小于在各种 Gr/Al 复合材料中的内应力。Dries 及 Tompkins（1988）报道了 Gr/Mg 复合材料的一种热应变滞后现象，这种现象不会因热处理或热循环时的应变硬化而减小。

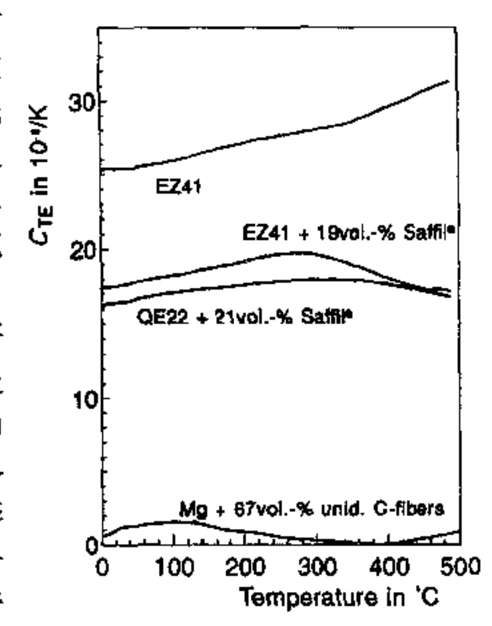
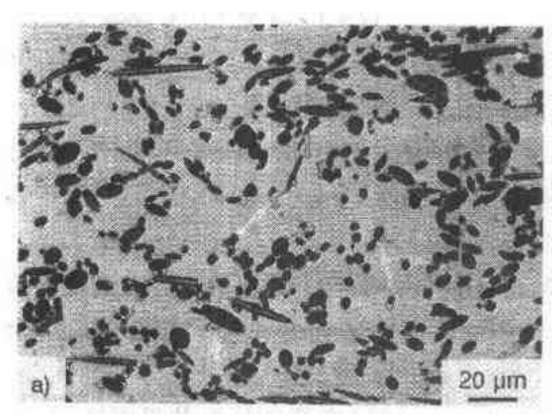


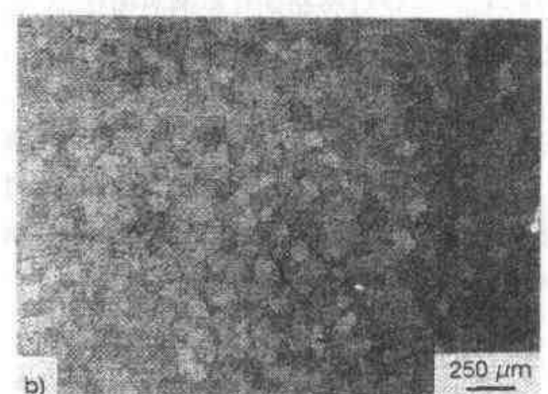
图 4-61 EZ41，EZ41 ＋ 19Vol%. Saffil，QE22＋21Vol%. Saffil，和纯镁＋67Vol%定向排列的碳纤维的热膨胀系数与温度的关系（承 Metallgesellschaft 同意）

• p. 200 •

由于石墨纤维的电导性，有石墨纤维的镁 MMCs 甚至在通常实验室气氛下都具有严重的电化腐蚀(Hall，1987)。因此，最初考虑的应用只限于卫星零件(Armstrong，1979)。但 Goddard 等人(1986)报道，AZ91C/P55(涂层的)MMC 作轻质汽车转缸式发动机罩具有良好力学性能(表 4-29)，但未包括腐蚀行为。

大多数碳化物很适合增强镁合金。粒状 SiC 及 B_4C 相当便宜且轻，密度分别为 3.1 及 $2.5g/cm^3$，这些碳化物与镁能很好结合。该种镁 MMCs 可用熔体搅拌法生产，要求质点对镁熔体的化学侵蚀具有良好的稳定性。Laurent 等人(1992)采用在固相线及液相线间加入 SiC，随后在液相线温度以上搅拌这种混合物以降低 SiC 质点与液态 AZ91D 之间的反应。Lim 及 Choh(1991)报道，SiC 掺合入熔融纯镁中的时间明显短于纯铝，并且质点均匀分布的条件较纯铝中更好。镁中加入铈、锰、锆、铋、铅、锡及锌不影响掺合时间，但加入铝、铜、钙及硅则可能延长掺合时间，加钙后发现会使质点团聚。





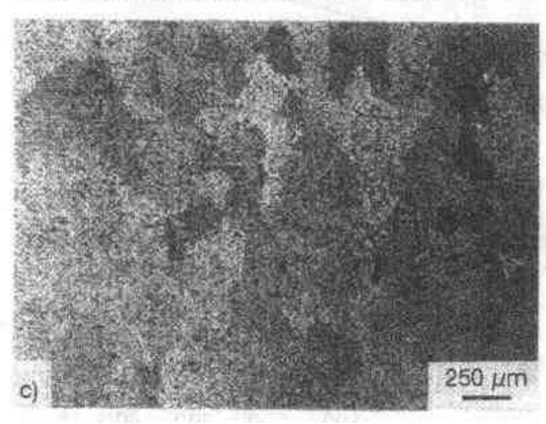


图 4-62　ZE41＋19Vol%Saffil 复合材料显微组织，T4，已浸蚀：(a)纤维表面的金属间相沉淀(矛头)，(b)铸件未增强部分的晶粒尺寸，(c)铸件纤维增强部分的晶粒尺寸
(承 Metallgesellschaft 同意)

已经以小规模试验性生产制得了 B_4C 及 SiC 颗粒增强的镁复合材料(Mikucki 等，1990；Wilks and king，1992)，模量及高温强度提高 50%(表 4-29；也见 4.4.4.1 节)。但这种复合材料的强度随温度升高而明显降低(Mikucki 等，1990)。Wilks 及 King(1992)报道，含 12Vol%SiC 的 ZC71 合金，在 150℃时的蠕变强度提高了 100%。若要达到充分的增强效果，选择基体合金是重要的，增强质点可能影响基体的时效硬化行为。例如，Badini 等人(1992)发现，$Mg_{17}Al_{12}$沉淀相紧靠 B_4C 质点及 AZ80A 基体间界面非均匀形核，这种 MMC 的时效效应较未增强的相应合金低。

• p. 201 •

SiC 晶须较 SiC 颗粒增强镁更为有效，但在镁及铝中难以使晶须均匀分布。液态金属渗入 SiC 晶须预构件常发现使晶须聚合。粉末冶金过程经常造成挤压时纤维严重破损(Kainer 和 Schröder，1990)。这两现象使力学性能降低。晶须被操作工吸入的危险是

影响这种特殊MMC方法的另一障碍。然而，SiC晶须提供了唯一可行的增强Mg-Li合金的方案。另一些纤维和质点在制造及热处理时退化(Mason等，1989)。Kieschke等人(1991)开发了SiC单根长纤维溅射沉积涂复法。他们发现，非常薄的Y_2O_3层提供了某种保护，但为了找到增强Mg-Li合金在经济上可行的方案还未做更进一步的开发工作。

在用Al_2O_3纤维和Al_2O_3质点增强镁的方面已做了许多工作。以前在Al/Al_2O_3复合材料方面的工作已获得了大量商业上可用的Al_2O_3纤维预制件。与铝基体比较，镁及镁合金对Al_2O_3有极好的润湿性。从热力学观点看，Al_2O_3对于镁的化学反应是不稳定的，会形成$MgAl_2O_4$尖晶石或MgO。镁与氧化硅反应更强烈，在商业上可用的Al_2O_3纤维产品中，氧化硅作为一种无机粘合剂，存在于硅酸铝、莫来石及δ型Al_2O_3纤维中，在后种纤维中稳定δ相结构(例如，由ICI提供的Saffil纤维)。在纤维和/或无机粘合剂上，金属间相沉淀有形核倾向(图4-62；也见Kainer，1991b)。生产Al_2O_3-镁复合材料要求将纤维短时间暴露于镁熔体中(如，按挤铸工艺)，因而使用温度多少有些限制。纤维-基体间的反应程度与使用温度、加入镁中的合金元素以及Al_2O_3增强剂类型有关。硅酸铝纤维(50%Al_2O_3，50%SiO_2)与镁完全反应。高度活性的合金元素如稀土元素和锆，有向增强剂-基体界面偏聚的趋向，因面需要适当选择基体-增强剂的组合(Kainer，1991b)。图4-62证明，这种偏聚降低了这些元素相应的晶粒细化效果。

• p. 202 •

Kainer(1991b)发现，用20Vol%Saffil纤维增强的QE22(Mg-2.5Ag-2.5Nd)及Mg-2.5Nd合金在室温及200℃时也有好的UTS性能(表4-29)。以Mg-2.5Ag及纯镁为基体的各种复合材料在200℃则会丧失强度。研究者认为，钕偏聚于纤维-基体界面，防止了纤维与基体的严重反应。银作为镁的一种合金化添加剂有降低耐蚀性的缺点。Kainer(1992)证明，T6热处理的AZ91/Saffil-Al_2O_3复合材料的UTS与未增强合金处于同一水平，而在铸造状态，纤维增强的AZ91有更高值。

Sayashi等人(1988)生产了AZ91基体完全短纤维增强的活塞。在高温下，这种复合材料零件失去了强度。Hino等人(1990)用QE22得到了更好的结果并且最后采用了一种二元Mg-Nd合金基体。Hino等人(1990)发现，在预制件中用来固定纤维的SiO_2粘合剂与镁反应生成Mg_2Si质点，导致裂纹生成及失效。

Schröder及Kainer(1991)用含Al_2O_3的Saffil纤维及SiC质点的预制坯在QE22中的渗透法制得杂交的镁复合材料。用10Vol%纤维和15Vol%SiC质点得到了最好结果(表4-29)。这种结合使材料刚度好，但与单用纤维增强者比较，高温抗拉性能有所下降。

总之，所有镁基MMCs要求改造增强剂与基体间相应界面以满足用户提出的要求(也见本丛书的第13卷)。选择有关的镁MMC主要依赖于特定的应用及使用温度。开发更好的镁基复合材料是当前一个大的领域。

4.6 镁合金的再生

原生镁的生产成本代表了建立一个“二次”镁金属市场的一种驱动力，如同已在各处建立的“二次”铝市场一样。在20世纪70年代，镁价格迅速上扬，1971年，镁在“甲壳虫”汽车上的应用高峰达42000t/年。Volkswagen用内外来源的二次镁降低了最后镁零件的

成本(Höllrigl-Rosta 等,1980),但在那时二次镁的应用未能促进镁的应用，显然,结构镁的小市场不会导致二次镁市场的建立,而且目前镁的残屑很易为钢脱硫的需求所消耗。

•p. 203•

据报道,环境立法以及废物清除和堆积日益增加的成本已对工业施加压力,以求建立通畅的材料周转渠道。如同其它金属一样,预料镁固有的再生能力会日益引起重视。高级工程塑料,包括纤维增强塑料或导电塑料只能用一种"顺流的"方式再生如用燃烧法。当再生及密度两方面的考虑变为首要时,二次镁基结构产品质量上的任何进步将比二次铝基结构的应用有更大的优越性。

若二次镁成为一种可获得的重要二次资源,那么它的外观和质量就必须改善。包括易于将镁合金从用过后的不同材料中分离,随后将某一系列镁合金与另外系列分离(见 Sattler 和 Yoshida,1992;Bolstad 和 Roenhug,1992)以及需要制定一个再生镁商标(Cutler,1992)。

对不能进行室内再生和/或不能再生未过分污染的高纯镁的用户来说,镁供应商可提供充分的再生能力和令人满意的技术(ϕymo 等,1992;Housh 和 Petrovich,1992)。近来的发展包括用保护气氛,如 CO_2/干燥空气/SF_6 混合物以避免用熔剂。例如 ϕymo 等人(1992)报道了一连续操作的双炉系统,在炉中重熔的切屑转移到一铸造装置中进行熔体处理以得到与原生镁相同的高纯质量,进一步的前景见 4.7 节。

4.7 结论和展望

近来用常规铸锭冶金(I/M)进行的开发已获得了可与另一些结构材料相竞争的镁合金。这些改善包括:

(i)高纯镁合金如 AZ91E,与大多数商业铝合金比较,具有类似或更好的耐蚀性。AZ 合金系列用于汽车仪表壳体、航空和陆上装置如计算机、移动电话、链锯等。

(ii)具有高延展性的镁合金如 AM 系列,用于能量吸收方面,如操纵盘、轮子、汽车座构架等。

(iii)AE42 合金、AS 系列和 ZC63 合金有较好的高温性能,用于工作温度达 200℃的发动机和传动零件。

(iv)新型镁合金 WE43 有极好耐蚀性及在高达 300℃温度下长期暴露下极好的热退化抗力。这种合金可用于航空发动机及传动器零件,并可在赛车上应用。

(v)超轻 Mg-Li 基合金可用作计算机零件及制造更专用装置的塑料替代品,也可用在强度作为次要条件的场合。

(vi)在温度高达 350℃的工作条件下,如发动机零件中的活塞,可用镁基 MMCs。

•p. 204•

常规工艺对镁基变形结构产品未有实质性的考虑,而对未来变形镁合金来说,快速凝固工艺领域是材料科学、研究及生产中最令人激动的领域之一,预料会出现许多创造性的工作。近来 Allied Signal 在与 Pechiney/Norsk 的合作范围内进行的工作以及过去 10 年在许多其它地方的工作主要业绩之一是,证明了采用相对便宜的合金化添加剂可能大范围改善强度、延展性、耐蚀性及耐损坏能力。这些添加剂包括铝及锌,以及为了在温度稳定的

Al_2Ca 弥散相中束缚铝而加入钙和锶。因而在降低锌含量的同时提高铝含量使固溶强化值不降低，以便使合金强度达到与用细小 Mg_2Si 弥散相增强的 Mg-Al-Zn 基合金同样水平，但耐蚀性则具有与 AZ91ET5、WE43 及 EA55RS 型合金相同数量级。

尽管常规技术及更先进技术的进展，镁合金仍未为大多数设计者考虑作为一种重要的替代材料。例如，RSP 镁合金的现实应用可能性要以航空及汽车的最终用户重新考虑所用零件的设计和选用为前提。镁合金断裂韧性的缺点及可达到的钝化程度到目前为止仍妨碍这些合金为航空工业所关注。而航空工业的应用则是作为近来变形镁合金商业化的一种潜在推动力。对显微组织—性能关系的初步分析集中于 Hall-Petch 关系的普遍性上，这种普遍性可作为进一步改进性能的参考。

全球市场对镁前景更具体的预测，即使有的话也是很少的，留下许多问题需要进一步分析。例如，Davis(1991)已进行了一项使人感兴趣的关于在现有的汽车应用中镁合金零件替代潜力的研究(图 4-63)。他认为，可能用约 12%－16%的镁合金零件是易于实现的(图 4-63b)，用这种镁合金零件时，相当于 17%－20%的减重潜力(图 4-63a)。他认为，镁

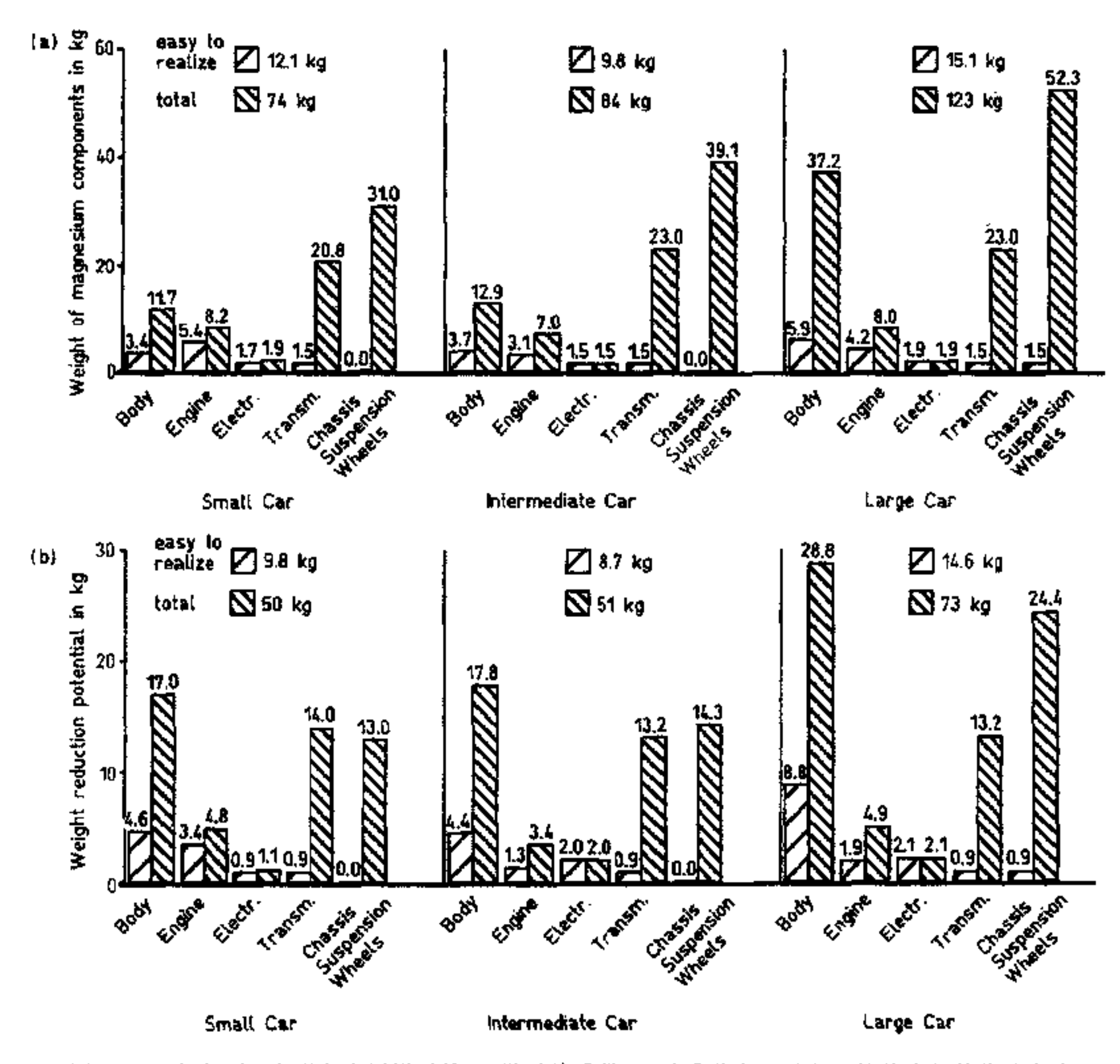


图 4-63　在小、中、大型车中用镁零件(a)镁零件重量(b)减重潜力。易实现的替代与替代总潜力间有区别(Davis，1991)[Electr：电工及电子；Transm：传动器]

基底盘、缓冲装置及车轮在汽车中占有最大市场潜力。但估计镁基车身减重将超过由底盘、缓冲及车轮减重的 3%－4%，使镁零件的总重量从 70kg（小客车）到 120kg（大客车）或平均车重的 8%－10%（图 4-63）。然而，在欧洲仅报道了几种新的镁基结构的应用；北美再次起了领先作用，镁合金的实际增长速率每年约 7%；预计亚洲尤其是日本也前景看好（Foley 和 Gilbert，1992）。

· p. 205 ·

随着结构镁整个市场容量增加，浮渣、沉积物及油污的切屑也会增加，回收残渣需要有去掉有害杂质如油的方法。正在开发的镁去油的技术包括用离心法预干燥，然后加热至接近油的沸点并排空相应的油蒸气（Saxena，1992）。其它污染源包括防止镁合金在风化条件下腐蚀的涂层以及装饰层。开发新涂层应考虑可采用更有效的回收工序，包括可更完全清除相应涂层及由涂层产生的杂质。

· p. 206 ·

用镁合金来大规模减轻重量就要求全面改善性能。例如，应用于汽车上大规模减重，要求合金及最后产品有低且稳定的价格。与铝及塑料生产相比，生产镁所需增加的能量（见 4.2.1 节）很大程度上为镁的合金转变、使用及回收而提供的独特优点所补偿，包括镁合金的高压铸造，使得在高生产率条件下生产复杂零件时有近净形生产的可能，如薄壁的门框架无需采用大部分精整工序。然而，一种现存的技术对一种被忽视的材料来说，未必是一种最有效的技术。面最易于采用的合金化方法对一种新技术来说，未必是最有用的方法。而且，对一种新的合金转变原理来说，一种新技术也未必是最有用的方法。近来开发的两种正在出现的领域是喷射成形及生成亚稳镁基合金，这些合金提供了令人满意的断裂韧性、历史上第一次钝化、极低的腐蚀速率以及超高强度值。

为了持续地以及更有效地开发，估计研究政策会更严肃地讨论这些问题，并且会促进某些我们所评述的更有前途的开发项目。

4.8 致　谢

作者们感谢 R. Feser (Metallgesellschaft AG)，F. Kruppa (Technical University of Prague)，L. Kubin (ONERA-CNRS)，U. Mehlhorm (Metallgesellschaft AG)，R. Ninomiya (Mitsui Kinzoku)，T. Sanders (University of Georgia，Atlanta) 和 E. E. Schmid (Metallgesellschaft AG) 对在本章准备工作中的有益讨论和帮助，并感谢 Deutsche Forschungsgemeinschaft 对在准备 4.4 节中的支持。

4.9 参考文献

Adkins, N. J. E., Tsakiropoulos, P. (1991), *Int. J. Rapid Solidif.* *6*, 87 and 101.

Ahmed, M., Lorimer, G. W., Lyon, P., Pilkington R. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 301–308.

Aikawa, K., Taketani, K. (1991), E. P. Patent 0407964.

Akavipat, S., Hale, E. B., Habermann, C. E., Hagans, P. L. (1985), *Mater Sci. Eng.* *69*, 311.

Aluminium Taschenbuch (1984): Aluminium-Zentrale (Ed.). Düsseldorf: Aluminium-Verlag Düsseldorf, p. 56.

Ameur, T. B., Yavari, A. R., Barandiaran, J. M. (1991), *Mater. Sci. Eng.* *A134*, 1402–1405.

Anonymous (1987), *Met. Powder Rep.* *42*, 62.

Armstrong, H. H. (1979), *The Enigma of the Eighties: Environment, Economics, Energy*, Vol. 2. Proc. Natl. SAMPE Symp., San Francisco, CA.

Armstrong, J. H., Rawal, S. R., Miscra, M. S. (1990), *Mater. Sci. Eng.* *126 A*, 119.

ASM (1979), *ASM Metals Handbook, Properties of Magnesium Alloys*, Vol. 2. Metals Park, OH: ASM Int.

ASTM (1984), *ASTM Standard B91*, Standard Specification for Magnesium Alloy Forging, *Annual Book of Standards*, Vol. 2. Philadelphia, PA: ASTM.

Attari, N., Robin, C., Aluvinage, G. (1990), in: *Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*: Khan, T., Effenberg, G. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., p. 837.

Bach, P. (1969), Ph.D. Thesis, Nancy.

Badini, C., Marino, F., Montorsi, M., Guo, X. B. (1992), *Mater. Sci. Eng.* *A157*, 53–61.

Baker, C. F. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*, Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 77–84.

Baliga, C. B. (1991), Ph.D. Thesis, University of Surrey.

Baliga, C. B., Tsakiropoulos, P. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 119–126.

Baliga, C. B., Tsakiropoulos, P. (1993), *Mater. Sci. Technol.* *9*, 507 and 513.

Baliga, C. B., Tsakiropoulos, P., Watts, J. F., Jeynes, C. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel. F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 191–198.

Beck, A. (1940), *The Technology of Magnesium and its Alloys*. London: Hughes, p. 252.

Beer, S., Frommeyer, G., Schmid, E. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 317–324.

Beer, S., Frommeyer, G., Schmid, E., Helbig, H. (1993), in: *Automotive Automation*: Croydon, U.K., 26th ISATA Conf., pp. 349–356.

Bianchi, L. (1991), *J. Met.* *5*, 45–47.

Bode, R., Hornbogen, E. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 461–468.

Boettinger, W. J., Bendersky, L., Early, J. G. (1986), *Met. Trans.* *17 A*, 781–790.

Bollenrath, F. (1939), in: *Werkstoff Magnesium*. Berlin: VDI-Verlag, p. 10.

Bolstad, J. A., Roenhaug, J. B. (1992), in: *The Recycling of Metals*. Brussels: ASM European Office, pp. 287–302.

Borbe, P. C., Erdmann-Jesnitzer, F. (1983), *Metall* *37*, 573.

Bothwell, M. R. (1967), in: *The Corrosion of Light Metals*. Chichester, U.K.: Wiley, p. 84.

Bray, D. (1990), *AGARD Lecture Series No. 174*. Neuilly sur Seine, France: AGARD, paper No. 7.

Bühler, K. (1990), *Metall* *44*, 748–753.

Busk, R. S. (1952), *Trans. AIME* *188*, 1460.

Busk, R. S. (1988), in: *Magnesium Products Design*. Tokyo: The Japan Magnesium Association, pp. 190–264.

Busk, R. S., Leontis, T. E. (1950), *Trans. AIME* *188*, 297–306.

Calka, A., Radlinski, A. P. (1989), *Mater. Sci. Eng.* *A 118*, 131–135.

Calka, A., Madhava, M., Polk, D. E., Giessen, B. C. (1977), *Scr. Met.* *11*, 65–70.

Carapella, L. A. (1945), *Met. Prog.* *48*, 297–307.

Chadwick, G. A., Bloyce, A. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 93–100.

Chang, C. F., Das, S. K. (1992a), U.S. Patent 5087304.

Chang, C. F., Das, S. K. (1992b), U.S. Patent 5129960.

Chang, C. F., Das, S. K. (1992c), Private communications, Allied Signal, Morristown, NJ.

Chang, C. F., Das, S. K., Raybould, D. (1986), *Met. Powder Rep.* *41*, 302–308.

Chang, C. F., Das, S. K., Raybould, D. (1987), in: *Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*: Froes, F. H., Savage, S. J. (Eds.). Materals Park, OH: ASM Int., pp. 409–415.

Chang, C. F., Das, S. K., Raybould, D., Bye, R. L., Kim, N. J. (1988), in: *Space Age Metals Technology*: Froes, F. H., Cull. R. A. (Eds.). Covina, CA: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering (SAMPE), pp. 345–356.

Chang, C. F., Das, S. K., Raybould, D., Bye, R. L., Limoncelli, E. V. (1989), in: *1989 Advances in Powder Metallurgy*: Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation.

Chang, C. F., Das, S. K., Raybould, D., Limoncelli, E. V. (1991), in: *PM in Aerospace and Defence Technologies*: Froes, F. H. (Ed.). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation (MPIF), pp. 393–400.

Chen, N. K., Pond, R. B. (1952), *Trans. AIME 194*, 1085.

Chin, E. S. C., Nunes, J. (1988), in: *Advances in Magnesium Alloys and Composites*: Paris, P. G., Hunt, W. H. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, p. 123.

Chisholm, D. S., Busk, R. S. (1953), U.S. Patent 2630623.

Chisholm, D. S., Hershey, G. F. (1956), U.S. Patent 2752196.

Clark, J. B. (1962), *Acta Met. 16*, 141.

Clark, J. B. (1986), *Trans. JIM 9*, 354.

Clyne, T. W., Ricks, R. A., Goodhew, P. J. (1984), *Int. J. Rapid Solidif. 1*, 59–80.

Colby, N. R., Hershey, G. F. (1955), U.S. Patent 2699576.

Cotton, J. D., Jones, H. (1989), *J. Electrochem. Soc. 136 (11)*, 523C–527C.

Cotton, J. D., Jones, H. (1991), *Int. J. Rapid Solidif. 6*, 155.

Cottrell, A. (1975), *An Introduction to Metallurgy*, 2nd ed. Sevenoaks, U.K.: Edward Arnold, p. 398.

Conling, S. L: (1985), private communication, Batelle Laboratories, Columbus, OH.

Courtney, T. H. (1990), *Mechanical Behaviour of Materials*. New York: McGraw-Hill.

Cutler, H. (1992), in: *Magnesium on the Move, 49th World Magnesium Conference*. McLean, VA: International Magnesium Association, pp. 71–78.

Das, S. K. (1993), private communication.

Das, S. K., Chang, C. F. (1989), U.S. Patent 4853035.

Das, S. K., Davis, L. A. (1988), *Mater. Sci. Eng. 98*, 8–12.

Das, S. K., Raybould, D., Bye, R. L., Chang, C. F. (1988), U.S. Patent 4718475.

Das, S. K., Chang, C. F., Raybould, D. (1989), in: *PM in Aerospace and Defense Technologies*; Froes, F. H. (Ed.). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation (MPIF), pp. 63–66.

Das, S. K., Chang, C. F., Raybould, D. (1990), U.S. Patent 4938809.

Das, S. K., Chang, C. F., Raybould, D. (1991), *Light Met. Age, June*, 41.

Das, S. K., Chang, C. F., Raybould, D., King, J. F., Thistlethwaite, S. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 487–494.

Davis, J. (1991), SAE Technical Paper Series, No. 910551.

Dean, R. S., Anderson, C. T. (1943), U.S. Patent 2317980.

Dieter, G. E. (1986), *Mechanical Metallurgy*, 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill, p. 137.

Diwanji, A. P., Hall, I. W. (1987), in: *Proc. American Society for Composites, 2nd Tech. Mtg*. Lancaster, PA: Technomic, pp. 351–360.

Dow Chemical Company (1962a), *Low Temperature Properties of Wrought Magnesium Alloys*, TS&D Letter Enclosure, March 23.

Dow Chemical Company (1962b), *Magnesium Forging Alloys for Elevated Temperature Service*, TS&D Letter Enclosure, April 24.

Dow Chemical Company (1964a), *HM12A-T8 Magnesium Alloy Sheet & Plate*, TS&D Letter Enclosure, April 24.

Dow Chemical Company (1964b), *ZE10A Sheet & Plate Magnesium Alloy*, TS&D Letter Enclosure, June 1.

Dow Chemical Company (1964c), *HK31A-H24 and -O Sheet & Plate Magnesium Alloy*, TS&D Letter Enclosure, July 6.

Dow Chemical Company (1965), *Magnesium Mill Products.*

Dow Chemical Company (1967), *Magnesium in Design*, Bulletin No. 141–213.

Dow Chemical Company (1983a), *Magnesium Mill Products and Alloys*, Bulletin No. 141–481.

Dow Chemical Company (1983b), *Magnesium Tooling Plate*, Bulletin No. 141–232.

Dries, G. A., Tompkins, S. S. (1988), in: *Metal Matrix, Carbon and Ceramic Matrix Composites (Conf. Proc.)*, Cocoa Beach, FL, NASA CP-3018, p. 97.

Drits, M. E., Sviderkaya, Z. A., Rokhlin, L. L., Nikitina, N. I. (1979), *Metalloved. Term. Obrab. Met. 11*, 62.

Drits, M. E., Rokhlin, L. L., Abrukina, N. P. (1985), *Metalloved. Term. Obrab. Met. 17*, 27–28.

Elias, L. G., Duszcyk, J., Hehmann, F. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 343–350.

Emley, E. F. (1966), *Principles of Magnesium Technology*. Oxford: Pergamon.

Faure, J. F., Nussbaum, G., Regazzoni, G. (1991), Eur. Patent 414620A1, U.S. Patent 5073207.

Fenn, R. W. Jr. (1961), in: *Symp. on Low Temperature Properties of High-Strength Aircraft and Missile Materials*, STP No. 287: Metals Park, OH: ASTM.

Fenn, R. W. Jr., Lockwood, L. F. (1960), *Welding J. (Miami)*, 352.

Fluck, E., Heumann, K. G. (1986), *Periodic Table of the Elements*. Weinheim, F.R.G.: VCH.

Foerster, G. S., Johnson, H. A. (1958), *Prod. Eng. 29 (19)*, 80–81.

Foley, P. T., Gilbert, K. (1992), in: *Magnesium on the Move, 49th World Magnesium Conference*. McLean, VA: International Magnesium Association, pp. 7–16.

Fox, F. A., Lardner, E. (1943), *J. Inst. Met. 49*, 373.

Froats, A., Aune, T. K., Hawke, D., Unsworth, W., Hillis, J: (1987), in: *ASM Metals Handbook*, Vol. 13, 9th ed.: Metals Park, OH: ASM Int. pp. 740–754.

Froes, F. H., Kim, Y. W., Hehmann, F. (1987). *J. Met. 39 (8)*, 14–21.

Froes, F. H., Quist, W. E., Das, S. K. (1988), *Met. Powder Rep. 43*, 401–404.

Garber, F. (1993), *Metall 47*, 574–577.

Garboggini, A., McShane, H. B. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 503–510.

Gjestland, H., Nussbaum, G., Regazzoni, G. (1989), in: *Light Weight Alloys for Aerospace Applications*: Lee, E.W., Chia, E. H., Kim, N. J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 139–149.

Gjestland, H., Nussbaum, G., Regazzoni, G., Lohne, O., Bauger, O. (1991), *Mater. Sci. Eng. A134*, 1197–1200.

Goddard, D. M., Whitman, W. R., Pumphrey, R. L. (1986), SAE Technical Paper Series 860564.

Gonzalez-Doncel, G., Wolfenstine, J., Metenier, P., Ruano, O. A., Sherby, O. D. (1990), *J. Mater. Sci.*, *25*, 4535.

Graebner, J. E., Chen, H. S. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1945.

Grensing, F. C., Fraser, H. L. (1987), in: *Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*: Froes, F. H., Savage, S. J. (Eds.). Metals Park, OH: AMS Int., pp. 429–435.

Grube, G., von Zeppelin, H., Bumm, H. (1934), *Z. Elektrochem. 40*, 160–164.

Gwynne, B., King, J. F., Unsworth, W. (1988), in: *Magnesium Developments*: International Magnesium Association: McLean, VA, p. 1.

Haferkamp, H., Bach, F.-W., Bohling, P., Willems, C. (1990), in: *Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*: Khan, T., Effenberg, G. (Eds.). Metals Park, OH: ASM Int., pp.829–836.

Haferkamp, H., Bach, F.-W., Bohling, P., Juchmann, P. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, E. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 243–250.

Haferkamp, H., Bohling, P., Juchmann, P. (1993), *Forschung, Mitteilungen der DFG 2/93*, 24.

Hafner, J. (1976), *J. Phys. F., Met. Phys. 6*, 1243.

Hall, E. O. (1970), in: *Yield Point Phenomena in Metals and Alloys*. New York: Plenum.

Hall, I. W. (1987), *Scr. Metall. 21*, 1717.

Hall, I. W. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 776.

Hanawalt, J. D., Nelson, C. E., Peloubet, J. A. (1942), *Trans. AIME 147*, 273–299.

Hansen, F., Schürmann, E., Frommeyer, G. (1986), *Metall 40*, 146–148.

Haughton, J. L., Prytherch, W. E. (1937), *Magnesium and its Alloys*, London: HMSO.

Hauser, F. E., Landon, P. R., Dorn, J. E. (1958), *Trans. ASM 50*, 856.

Hazelton, L. E. (1991), U.S. Patent 5074936.

Hehmann, F. (1984), M. Met. Thesis, University of Sheffield.

Hehmann, F. (1985), Final Report on SUMAC Job No. 37401, University of Sheffield.

Hehmann, F. (1986), Final Report on Contract F 33615-84-C-5127, Task Nos. 28 and 54, Wright-Patterson AFB.

Hehmann, F. (1987), Final Report on 3-Month-Project at The University of Sheffield, Max-Planck-Institut, Stuttgart.

Hehmann, F. (1988), Doctoral Thesis, The University of Stuttgart.

Hehmann, F. (1990a), *Acta Metall. Mater. 38*, 979–992.

Hehmann, F. (1990b), in: *Proc. of the 47th International Magnesium Conference*, May 29–31, Cannes. McLean, VA: Int. Magnesium Association, pp. 76–82.

Hehmann, F. (1992a), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 21–28.

Hehmann, F. (1992b), in: *Conf. Proc. on Advances in Production and Fabrication of Light Metals and Metal Matrix Composites*: Avedesian, M. M. (Ed.). Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (CIMMP), pp. 305–320.

Hehmann, F. (1995a), Work in progress.

Hehmann, F. (1995b), *Mater. Sci. Rev.*, in preparation.

Hehmann, F., Jones, H. (1986), in: *Rapidly Solidified Alloys and Their Mechanical and Magnetic Properties*: Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 259–274.

Hehmann, F., Jones, H. (1987), in: *Magnesium Technology*: London: The Inst. of Metals, pp. 83–96.

Hehmann, F., Jones, H. (1990), in: *Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*: Khan, T., Effenberg, G. (Eds.). Metals Park, OH: ASM Int., 781–788.

Hehmann, F., Jones, H. (1993), in: *Rapid Solidification Technology – An Engineering Guide*: Srivatsan, T. S., Sudarshan, T. S. (Eds.). Lancaster, PA: Technomic, pp. 441–487.

Hehmann, F., Tsakiropoulos, P. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*; Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 535–542.

Hehmann, F., Krishnamurthy, S., Robertson, E., Jackson, A. G., Savage, S. J., Froes, F. H. (1986), in: *Horizons of Powder Metallurgy*, Part II: Freiburg: Verlag Schmid, pp. 1001–1008.

Hehmann, F., Krishnamurthy, S., Robertson, E., Savage, S. J., Froes, F. H., USAF (1988), U.S. Patent 4770850.

Hehmann, F., Sommer, F., Jones, H., Edyvean, R. G. J. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 2369–2379.

Hehmann, F., Sommer, F., Predel, B. (1990), *Mater. Sci. Eng. A125 (2)*, 249–265.

Higashi, K., Wolfenstine, J. (1991), *Mater. Lett. 10*, 329.

Higashi, K., Kubota, K., Neite, G. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, p. 293.

Higashi, K., Aoki, H., Kubota, K., Tanimura, S. (1993), in: *Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials*: Hosoi, Y., Yoshinaga, H., Oikawa, H., Maruyama, K., (Eds.). Sendai: The Japan Institute of Metals, p. 479.

Hino, H., Komatsu, M., Mori, H. (1990), *J. Jpn. Inst. Light Met. 40*, 123.

Hirota, E., Habazaki, H., Kawashima, A., Asami,

K., Hasimoto, K. (1993), Scientific Report A 38, The University of Tohuko, Japan.
Hirth, J. P., Lothe, J. (1968), *Theory of Dislocations*. New York: McGraw-Hill.
Höllrigl-Rosta, F., Just, E., Köhler, J., Melzer, H. J. (1980), in: *Proc. 37th World Magnesium Conference*. McLean, VA: International Magnesium Association, pp. 38–45.
Hopkins, W. G. (1991–1993), Private communications, PSI Ltd. Research & Pilot Plant Systems, Polegate, East Sussex.
Housh, S. E., Petrovich, V. (1992), SAE Technical Paper Series 920071.
Housh, S. E., Mikucki, B., Stevenson, A. (1990), in: *ASM Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 455–479.
Inoue, A., Nakano, U., Bizen, Y., Masumoto, T., Chen, H. S. (1988a), *Jpn. J. Appl. Phys. 27 (6)*, L944–L947.
Inoue, A., Ohtera, K., Kita, K., Masumoto, T. (1988b), *Jpn. J. Appl. Phys. 27 (12)*, L2248–L2251.
Inoue, A., Kohinata, M., Tsai, A. P., Masumoto, T. (1989), *Mater. Trans. JIM 30 (5)*, 378–381.
Inoue, A., Kato, A., Zhang, T., Kim, S. G., Masumoto, T. (1991), *Mater. Trans. JIM 32* (7), 609–616.
International Magnesium Association (1993), personal communication by B. Clow.
Isserow, S., Rizzitano, J: (1974), *Int. J. Powder Metall. Powder Technol. 109 (3)*, 217.
Ivanov, E., Bokhonov, B., Konstanchuk, I. (1987), *J. Mater. Sci. 26*, 1409.
Jackson, J. H., Frost, P. D., Loonam, A. C., Eastwood, L. W., Lorig, C. H. (1949), *J. Metals, Trans. AIME 185*, 149–168.
Jackson, R. J., Frost, P. D. (1967), NASA Report SP-5068.
Johnston, W. G., Gilman, J. J. (1957), *J. Appl. Phys. 30*, 121.
Jones, H. (1989), *Int. J. Rapid Solidif. 4*, 297–315.
Jones, H. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 137*, 77–85.
Jones, H. (1993), in: *Encyclopedia of Materials Science Engineering*, Suppl. Vol. 3: Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon.
Jones, H., Joshi, A., Rowe, R. G., Froes, F. H. (1987), *Int. J. Powder Metall. 23*, 13–24.
Joshi, A., Lewis, R. E. (1988), in: *Advances in Magnesium Alloys*: Paris, H., Hunt, W. H. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 89–103.
Joshi, A., Lewis, R. E., Jones, H. (1989), *Int. J. Rapid Solidif. 4*, 251–269.
Joshi, A., Adamson, R. D., Lewis, R. E. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 495–502.
Juarez-Islad, J. A. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 134*, 1193–1196.
Kainer, K. U. (1989), in: *Proc. Advanced Materials and Processes – EUROMAT '89*: Exner, H. E., Schumacher, V. (Eds.). Vol. 2, Aachen, 22–24 Nov. Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 1331–1336.
Kainer, K. U. (1990), *Met. Powder Rep. 45*, 684–687.
Kainer, K. U. (1991a), in: *Advances in Powder Metallurgy – 1991*, Vol. 6, Chicago, IL, June 9–12. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, pp. 307–321.
Kainer, K. U. (1991b), in: *Metal Matrix Composites – Processing, Microstructure and Properties*: Bilde-Sørensen, J. B., Hansen, N., Horsewell, A., Leffers, T., Lilholt, H. (Eds.). Roskilde, Denmark: Risø National Laboratory, p. 429.
Kainer, K. U. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 415–422.
Kainer, K. U., Schröder, J. (1990), in: *Int. Conf. on Powder Metallurgy*: London: Inst. of Metals, 398.
Kainer, K. U., Schröder, J., Mordike, B. L. (1991), in: *PM Aerospace Materials 1991*, Lausanne, Switzerland, Nov. 4–6: Shrewsbury, U.K.: MPR Publishing Services, paper No. 38.
Kalimullin, R. K. H., Berdnikov, A. T. (1986), *Zashch. Met. 22*, 262–264.
Kalimullin, R. K. H., Valuev, V. V., Bernikov, A. T. V. (1986), *Metalloved. Term. Obrab. Met. 9*, 39–40.
Kalimullin, R. K. H., Spiridonov, V. B., Bernikov, A. T., Romanov, A. A., Pantikina, G. N. (1988), *Metalloved-Term. Obrab. Met. 5*, 18–24.
Karney, R., Sachs, G. (1928), *Z. Phys. 49* 480.
Kato, K., Tokisue, H., Chiba, I. (1982), *J. Jpn. Inst. Light Met. 42 (8)*, 453–458.
Kieschke, R. R., Warwick, C. M., Clyne, T. W. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 445–452.
Kindler, H., Nikles, A. (1980), *Kunststoffe 70*, 802–807.
King, J. F., Hehmann, F. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 309–316.
King, J. F., Wardlow, G. D. (1993), private communication.
Kirk-Othmer (1981), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 3rd ed. New York: Wiley.
Kittel, C. (1976), *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. New York: Wiley.
Kittilsen, B., Pinfold, M. D. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 85–92.
Kleine, A., Dudek, H. J. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 447–454.
Krishnamurthy, S., Kim, Y. W. (1988), in: *Magnesium Developments, Proc. World Materials Congress*, Sept., Chicago IMA. Metals Park, OH: ASM Int., pp. 11–16.
Krishnamurthy, S., Khobaib, M., Robertson, E., Froes, F. H. (1988), *Mater. Sci. Eng. 99*, 507–511.
Krishnamurthy, S., Weiss, I., Froes, F. H. (1989), *Key Eng. Mater. 29–31*, 135–146.
Kurz, W., Giovanola, B., Trivedi, R. (1987), *Acta Metall. 35*, 823.
Lahaie, D., Embury, J. D., Chadwick, M. M., Giray,

G. T. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 139–142.
Landolt-Börnstein (1979), *New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics*, Vol. 1. Berlin: Springer.
Laurent, V., Jarry, P., Regazzoni, G., Apelian, D. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 4447.
Lavernia, E., Gomez, E., Grant, N. J. (1987), *Mater. Sci. Eng. 95*, 225–236.
Lavernia, E. J., Ayers, J. D., Srivatsan, T. S. (1993), in: *Rapid Solidification Technology – An Engineering Guide*: Lancaster, PA: Technomic, p. 315.
Lee, R. E., Jones, W. J. D. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 469–475.
Leontis, T. E. (1949), *Trans. AIME 185*, 968.
Leontis, T. E., Busk, R. S. (1953), G.B. Patent 690783.
Leontis, T. E., Nelson, C. E. (1951), *Trans. AIME 191*, 120.
Lewis, R. E., Joshi, A. (1989), in: *PM in Aerospace and Defense Technologies*: Froes, F. H. (Ed.). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation (MPIF), pp. 55–62.
Lewis, R. E., Joshi, A., Jones, H. (1987), in: *Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*: Froes, F. H., Savage, S. J. (Eds.). Metals Park, OH: AMS Int., pp. 367–378.
Li, Y., Jones, H. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 543–550.
Li, Y., Liu, H. Y., Jones, H. (1992a), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 479–486.
Li, Y., Davies, H. A., Jones, H. (1992b), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 551–557.
Lim, S., Choh, T. (1991), in: *Int. Conf. on Recent Advances in Science and Engineering of Light Metals*, Sendai, Japan, p. 175.
Lipton, P., Kurz, W., Trivedi R. (1987), *Acta Metall. 35*, 957.
Lohne, O., Bauger, O., Gjestland, H., Nussbaum, G., Regazzoni, G. (1991), in: *Science and Engineering of Light Metals, Proc. Int. Conf. RASELM*, JILM, Tokyo: pp. 163–168.
Magnesium Die Casting Manual (1993), Dow Chemical (Japanese).
Magnesium Elektron Ltd. (1961), *ZTY, A Wrought Magnesium Alloy for Use at Elevated Temperature.*
Magnesium Handbook (1975). Tokyo: Japan Magnesium Association, pp. 139–160.
Magnesium Manual (1991). Tokyo: Japan Magnesium Association, p. 42.
Magnesium Manual (1992). Tokyo: Japan Magnesium Association, p. 90.
Makar, G. L. (1991), Doctoral Dissertation, Johns Hopkins University.
Makar, G. L., Krüger, J. (1993), *Int. Mater. Rev. 38*, 138–153.
Makar, G. L., Krüger, J., Joshi, A. (1988), in: *Advances in Magnesium Alloys*: Paris, H., Hunt, W. H. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 105–121.
Makar, G. L., Krüger, J., Sieradski, U. (1992), *J. Electrochem. Soc. 139* (*1*), 47–53.
Mason, J. F., Warwick, C. M., Smith, P. J., Charles, J. A., Clyne, T. W. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 3934.
Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L. (Eds.) (1990), *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park, OH: ASM Int.
Masumoto, T., Inoue, A., Sakuma, T., Shibata, T. (1992), U.S. Patent 5118368.
McDonald, J. C. (1968), *Trans. ASM 61*, 505.
Mercer, W. E., II (1990), SAE Technical Paper Series 900788.
Meschter, P. J. (1986), Private communication, McDonell Douglas Research Laboratories.
Meschter, P. J. (1987), *Met. Trans. 18 A*, 347–350.
Meschter, P. J., O'Neal, J. E. (1984), *Met. Trans. 15 A*, 234–240.
Metallstatistik (1990), Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, F.R.G.
Metenier, P., Gonzalez-Doncel, G., Ruano, O. A., Wolfenstine, J., Sherby, O. D. (1990), *Mater. Sci. Eng. A 125*, 195.
Mikucki, B. A., Mercer, W. E. II, Green, W. G. (1990), SAE Technical Paper Series 900533.
Müller, C. (1991), *Metall 45*, 934–936.
Müller, M., Wachter, J., Sommer, F. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 527–534.
Murray, R. W., Hillis, J. E. (1990), SAE Technical Paper Series, No. 900791.
Nabarro, F. R. N. (1967), *Theory of Crystal Dislocations*. Oxford: Clarendon.
Neite, G., Rudolph, G., Schmid, E. E., Schulze, T., Kubota, K., Ninomiya, R. (1993), Published Application WO93/19216.
Ninomiya, R., Kubota, K., Ojiro, T. (1995), *Acta Metall. Mater. 43*, 669.
Nussbaum, G., Gjestland, H., Regazzoni, G. (1989a), in: *Proc. of the 45th Annual World Magnesium Conference*, Dearborn, MI. McLean, VA: Int. Magnesium Assoc., pp. 72–78.
Nussbaum, G., Saintfort, P., Regazzoni G., Gjestland, H. (1989b), *Scr. Met. 23*, 1079.
Nussbaum, G., Regazzoni, G., Gjestland, H. (1990a), in: *Proc. of the 47th International Magnesium Conference*, May 29–31, Cannes. McLean, VA: Int. Magnesium Assoc., pp. 130–135.
Nussbaum, G., Regazzoni, G., Gjestland, H. (1990b), in: *Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*: Khan, T., Effenberg, G. (Eds.). Metals Park, OH: ASM Int., pp. 789–796.
Nussbaum, G., Reggazoni, G., Gjestland, H. (1991), in: *Science and Engineering of Light Metals, Proc. Int. Conf. RASELM*, JILM, Tokyo: pp. 114–120.
Olsen, A. LO. (1992), *Metall 46*, 570–574.
Øymo, D., Holta, O., Hustoft, O.-M., Henricksson, J. (1992), *Metall 46*, 898.
Pan, L. M., Saunders, N., Tsakiropoulos, P. (1989), *Mater. Sci. Technol. 5*, 609–612.

Pane, R. J. M., Bailey, N. (1959), *J. Inst. Met. 88*, 417.
Pekgüleryüz, M. Ö. (1991), in: *Proc. of the 1st Canadian Int. Composite Conf.*, Montreal, Canada.
Pekgüleryüz, M. Ö., Avedesian, M. M. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*; Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 213–220.
Pekgüleryüz, M. Ö., Luo, A., Vermetta, P., Avedesian, M. M. (1993); in: *Proc. of the 50th Int. Magnesium Conf.* McLean, VA: Int. Magnesium Assoc.
Pennington, J. N. (1993), *Mod. Met. 49*, Sept., 34L–34P.
Pickering, H. W., Wagner, C. (1967), *J. Electrochem. Soc. 114*, 698.
Polmear, I. J. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 201–212.
Pourbaix, M. (1974), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, p. 141.
Project MAIE/0053/(1990), F: *Rapid Solidification of Magnesium*, EURAM-BRITE Workshop, 26–27 Nov., Louvain-la-Neuve, Belgium.
Rabinovitch, M., Daux, J. C., Raviort, J. L., Vidal-Sétif, M. H., Mevrel, R., Abiven, H., Peltier, J. F. (1992), in: *Proc. Int. Symp. on Advanced Materials for Lightweight Structures*, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands.
Raybould, D., Chang, C. F., Das, S. K. (1991), U.S. Patent 5071474.
Raynor, G. V. (1959), *The Physical Metallurgy of Magnesium and Its Alloys*. London: Pergamon.
Regazzoni, G., Nussbaum, G., Gjestland, H. (1991), U. S. Patent 4997622.
Reichek, K. N., Clark, K. ', Hillis, J. E. (1985), SAE Technic il Paper Series, No. 850417.
Roberts, C. S. (1960), *Magnesium and Its Alloys*. New York: Wiley.
Robinson, H. A., George, P. F. (1954), *Corrosion 10*, 182–188.
Rohklin, L. L., Oreshkina, A. A., Dutkevich, Y., Sotsyush-Podosek, M. (1990), *Russ. Metall. (Engl. Transl.) 4*, 116–119.
Rohklin, L. L., Dobatkina, T. V., Korol'kova, I. G., Grin, Y. N. (1991), *Russ. Metall. (Engl. Transl.) 5*, 182–185.
Sattler, H.-P., Yoshida, T. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 29–36.
Sauerwald, F. (1947), *Anorg. Z. Allg. Chem. 225*, 212.
Saunders, N., Tsakiropoulos, P. (1988), *Mater. Sci. Technol. 4*, 157–160.
Saxena, S. K. (1992), Br. Patent 2257162.
Sayashi, M., Hino, H., Komatsu, M., Sasaki, M. (1988), in: *How to Apply Advanced Composite Technology*, Conf. Proc., Dearborn, MI. Metals Park, OH: ASM International, p. 479.
Schemme, K. (1993a), Doctoral Thesis, University of Bochum, Düsseldorf: VDI-Verlag.
Schemme, K. (1993b), Private communication.
Schemme, K., Hornbogen, E. (1990), in: *Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*: Khan, T., Effenberg, G. (Eds.). Metals Park: OH: ASM Int., pp. 797–803.
Schemme, K., Hornbogen, E. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*; Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 519–525.
Schröder, J., Kainer, K. U. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 135*, 33.
Schürmann, E., Engel, R. (1986), *Giessereiforschung 38*, 58–72.
Schürmann, E., Hansen, F. (1982), *Metall 36*, 645–648.
Serve, G. (1962), VDI-Report No. 58, p. 71.
Shamrai, F. I. (1947), *Bull. Acad. Sci., U.S.S.R., Sec. Chem. Sci.* 605–616; (1948) 83–94 and 290–301.
Shao, G., Tsakiropoulos, P., Mivdownik, A. P. (1993), *Int. J. Rapid Solidif. 8*, 41–68.
Smithells, C. J. (1976), *Metals Roference Book*. London: Butterworths.
Solberg, J. K., Torklep, J., Bauger, O., Gjestland, H. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 134*, 1201–1203.
Sommer, F. (1993), private communication.
Sommer, F., Fripan, M., Predel, B. (1982a), in: *4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sendai: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.). Tokyo: The Japan Inst. Metals, pp. 209–212.
Sommer, F., Vogelbein, W., Predel, B. (1982b), *J. Non-Cryst. Solids 51*, 333–343.
Sommer, F., Hehmann, F., Jones, H. (1990), *J. Less-Common Met. 159*, 237–259.
Stohr, J. F., Poirier, J. P. (1972), *Phil. Mag. 25*, 1313.
Stull, D. R., Sinke, G. C. (1956), *Thermodynamic Properties of the Elements*, Advances in Chemistry Series 18. Washington, DC: American Chemical Society, p. 124.
Subramanian, R., Sircar, S., Mazumdar, J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 951–956.
Taleff, E. M., Ruano, O. A., Wolfenstine, J., Sherby, O. D. (1992), *J. Mater. Res. 7*, 2131.
Tammann, G. (1919), *Z. Anorg. Allg. Chem. 107*, 1–237.
Thorbeck, J., Hehmann, F. (1996), unpublished.
Tischer, R. P., Gerischer, H. (1958), *Z. Electrochem. 62*, 50.
Touloukian, Y. S. Kirby, R. K., Taylor, R. E., Desai, P. D. (1978), *Thermophysical Properties of Matter*. New York: IFI/Plenum.
Ünal, A. (1992), *Mater. Manuf. Processes 7*, 441–461.
Unsworth, W. (1989), *Int. J. Mater. Product Technol. 4*, 359.
Vervoort, P. J., Duszczyk, J. (1991), in: *PM Aerospace Materials*, Lausanne, Switzerland, Nov. 4–6: Shrewsbury, U.K.: MPR Publishing Services, paper No. 30.
Viala, J. C., Fortier, P., Clareyrolas, G., Vincent, H., Bouix, J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 4977.
Vitek, V., Igarshi, M. (1991), *Phil. Mag. 63 A*, 1059–1075.
VKE (1993), Private communication, Verband der

Kunststofferzeugenden Industrie e. V., Frankfurt.
von Mises, R. (1928), *Z. Angew. Math. Mech. 8*, 161.
Vostrý, P., Stulíková, I., Smola, B., Riehemann, W., Mordike, B. L. (1991), *Met. Sci. Eng. A 137*, 87–92.
Vostrý, P., Stulíková, I., Smola, B., Riehemann, W., Mordike, B. L. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 511–517.
Whitby, L. (1963), in: *Corrosion Resistance of Metals and Alloys*: McKay, R. J., LaQue, F. L. (Eds.). New York: Reinhold Publishing, p. 169.
Wilks, T. E., King, J. F. (1992), in: *Magnesium Alloys and Their Applications*: Mordike, B. L., Hehmann, F. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft, pp. 431–437.
Zelin, M. G., Valiev, R. Z., Yang, H. S., Mukherjee, A. K. (1991), *Ser. Metall. Mater. 25*, 2775–2780.

一般阅读资料

Bush, R. S. (1987), *Magnesium Product Design*. New York: Marcel Dekker.
Emley, E. F. (1966), *Principles of Magnesium Technology*. Oxford: Pergamon.
Kurz, W., Fisher, D. J. (1989), *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech.
Raynor, G. V. (1959), *The Physical Metallurgy of Magnesium and Its Alloys*. Oxford: Pergamon.
Srivatsan, T. S., Sudarshan, T. S. (1993), *Rapid Solidification Technology*. Lancaster, PA: Technomic.

5 铝基合金

Yotaro Murakami
The New Materials Center, Osaka Science and Technology Center, Osaka, Japan
(郑子樵 译)

目 录

符号与缩语表

$\boldsymbol{b}$	Burgers 矢量
E	杨氏模量
$E_{c,f,m}$	复合材料、纤维或基体的杨氏模量
f	沉淀物的体积分数
G	剪切模量
K	应力强度因子
K_{IC}	临界应力强度因子(Ⅰ型)
K_{θ}	临界应力强度因子
m	常数
p	常数
P_D	驱动力
P_Z	Zener 阻力
r	半径
t	时间
T	温度
T_m	绝对熔化温度
V_f	纤维体积分数
γ	晶界能
ε	伸长或应变
$\dot{\varepsilon}$	应变速率
η_c	临界颗粒尺寸
λ_p	粒子间间距
ρ	电阻率
$\rho(0)$	残余电阻率
σ	应力

$\sigma_{c,f}$　复合材料或纤维的极限抗拉强度

$\sigma_{m'}$　纤维在极限抗拉应变下的最大应力

σ_y　屈服应力

τ_0　不含强化相粒子的合金的屈服强度,包含固溶强化项

τ_y　屈服强度

CIP　冷等静压

CMC　陶瓷基复合材料

CP　工业纯

CTE　热膨胀系数

CVD　化学气相沉积

DC　直接冷却

EC　电导体等级

ETM　前过渡族金属

FA　Frankford 兵工厂

FCC　面心立方的

FILD　无烟在线处理

FTMT　最终形变热处理

GP　Guinier-Preston

HE　氢脆

HIP　热等静压

HVEM　高压电子显微镜

IACS　国际退火铜标准

I/M　铸锭冶金

ISML　Istituto Speri mentale dei Metalli Leggeri

ITMT　中间形变热处理

L　纵向的

Ln　镧系金属

LNG　液化天然气

LT　长横向

LTM　后过渡族金属

MA　机械合金化

MAP　机械合金化过程

MIG　金属电极-惰性气体

MMC　金属基复合材料

PAN　聚丙烯腈

PCA　过程控制剂

PEEK　聚醚醚酮

PFZ　无沉淀带

P/M	粉末冶金
PMC	聚合物基复合材料
PSB	驻留滑移带
RA	断面收缩率
ROM	混合规则
RRA	回归和再时效
RS	快速凝固,快速凝固的
RSP	快速凝固过程
SAP	烧结铝粉
SCC	应力腐蚀断裂
SNIF	惯性悬浮离心喷头
SP	超塑性
SSSS	过饱和固溶体
TEM	透射电子显微镜
TIG	钨极-惰性气体
TM	过渡族金属
TMT	形热热处理
UBC	用过的饮料罐
UTS	极限抗拉强度
VPN	维氏硬度值
WQ	水淬
YS	屈服强度

· p. 217 ·

5.1 前　　言

在人类文明的发展史中金属起着重要的作用。在这一发展史中,除了钢之外,没有任何一种金属能像铝那样因其具有独特的性能而得到广泛应用(Murakami,1985,1991 年)。

由于铝的化学性质活泼,所以直到 1886 年 Hall 在美国和 Héroult 在法国各自独立地发现导致一种经济的电解提取铝的方法建立之前,铝都没有作为工业金属使用。从那以后,在较短时间内铝的生产量获得了显著增长。1921 年全世界的铝产量达到了 20 万英吨(20.3 万公吨),到 1950 年增加到 150 万英吨(152 万公吨),1988 年则达到 1750 万英吨(1780 万公吨)。今天,铝是继钢之后第二种最广泛应用的金属。

5.2　铝的固有特性

铝有许多令科学家和工程师们感兴趣的独有特性。以下简要论述铝的几种主要特性,作为进一步讨论的基础。

5.2.1　轻质

铝的密度为 $2.7g/cm^3$,大约是钢的 1/3。因此,铝和其它几种金属,特别是镁($1.7g/cm^3$)、铍($1.85g/cm^3$)和钛($4.5g/cm^3$)统称为轻金属。

5.2.2　抗拉强度

抗拉强度对任何金属来说都是重要的特性之一,它可在很低到相当高的大范围内变化。虽然工业纯铝,特别是高纯铝在完全退火条件下是很软的(后者的抗拉强度大约为 50MPa),但是可通过合金化和其它强化方法(如应变强化,固溶强化和沉淀强化等)使其强度提高到适合预定目标的水平。

5.2.2.1　固溶强化

固溶强化涉及由固溶元素产生的屈服应力的增加(参见本丛书第 6 卷第 5 章)。当单个溶质元素在基体点阵中产生很大的非对称弹性畸变时,固溶强化效果最为显著。但是置换式溶质原子在立方铝晶体中产生球对称畸变,因而削弱固溶强化效果。所以铝中形成固溶体的实际效果在于对应变强化、特别是沉淀强化来说,固溶是必不可少的。

虽然大多数元素能与铝合金化,但相比之下只有少数几个元素在铝中有足够大的固溶能力可作为合金化添加元素。在最常用的元素中只有 Cu,Zn,Mg,Si 有足够的固溶能力并对沉淀强化起重要作用。一些过渡族元素,如 Fe,Cr,Mn,Zr,在铝中溶解度小于 1wt%,这些元素主要用于形成金属间化合物,通过控制回复和再结晶使晶粒结构得到很大改善。

· p. 218 ·

最近,含有上述几种过渡族元素的铝合金的快速凝固已用于增加合金化元素在初晶 α-Al 中的固溶度极限(见表 5-1)并减少或消除了第二相,从而导致了如 5.3.5.1 节中所

述的显微组织的调整。

表 5-1 各种元素在铝中的最大平衡固溶度和因快速凝固扩展的固溶度

元素	温度(℃)	平衡溶解度 (mass %)	扩展溶解度 (mass %)
Ag	566	55.6	66.6
Cu	548	5.67	34.0
Zn	382	82.8	60.0
Mg	450	14.9	37.5
Li	600	4.0	—
Fe	655	0.052	9.7
Si	577	1.65	16.5
Cr	660	0.77	11.0
Mn	650	1.82	16.8
Ni	640	0.05	10.3
Co	660	<0.02	10.3
Mo	660	0.25	3.5
V	665	0.6	3.7
Ti	665	1.0	3.5
Zr	660	0.28	4.9
Sn	230	<0.01	1.1
Ga	30	20.0	82.8
Ge	424	7.2	16.8

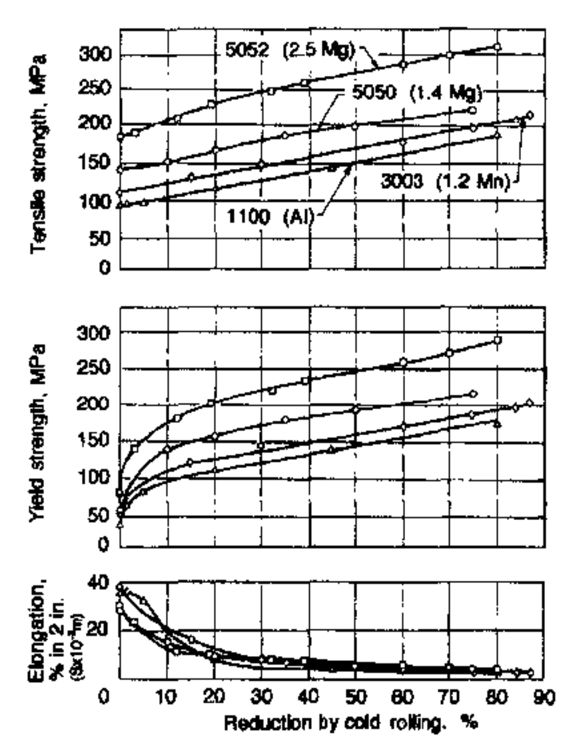


图 5-1 1100,3003,5050 和 5052 合金的加工硬化曲线(经美国铝业公司同意借用此图)

5.2.2.2 加工硬化

通过冷加工可改变金属的性能,特别是力学性能,如通常能增加抗拉强度,屈服强度和硬度。这种由加工或应变硬化引起的力学性能的提高不仅有理论价值,而且在工业生产实际中也是极其重要的(参看本丛书第 6 卷第 2 章)。如图 5-1 所示,对于 1100, 3003 (1.2%Mn), 5050 (1.4%Mg)以及 5052(2.5%Mg)合金,其加工硬化曲线表明极限抗拉强度(UTS)和屈服应力(YS)开始增加很快,然后增加缓慢。强度的增加往往会降低延性和成形性,然而应该指出的是某些合金(如 3004)冷加工后具有比退火后更好的冲压性能,因此这种合金用于制造薄壁饮料罐。

• p. 219 •

加工硬化广泛用于不可热处理强化合金以便获得不同的应变硬化状态。同时加工还可进一步提高由固溶强化和弥散强化

获得的强度。在可时效强化合金中，加工硬化对沉淀强化有补充作用，同时可能加速沉淀过程。

5.2.2.3 沉淀强化

铝合金的许多重要性能，如强度、韧性、蠕变和应力腐蚀断裂等受第二相沉淀粒子的影响很大。有关二元合金的沉淀热力学以及沉淀组织方面的问题将在本丛书第 5 卷第 4 章中讨论。对一个合金而言，时效（或沉淀）强化所需的基本条件是一种或多种合金元素的溶解度随温度的降低而减小。热处理通常是按以下顺序进行的：(1) 在单相区内进行固溶处理；(2) 快速冷却，通常是冷却到室温以便获得过饱和固溶体(SSSS)；(3) 控制过饱和固溶体的分解从而形成细小合适的沉淀相，通常是在一个或二个中间温度时效适当的时间来实现。

过饱和固溶体的分解是一个复杂的过程，它包括几个阶段，典型的分解过程是：GP 区→中间沉淀相→平衡相。GP 区是共格、有序、富溶质的原子团簇，常常在一个或几个原子面上形成，如图 5-2 所示。在 Al-4%Cu 合金中，GP 区非常均匀地分布在基体中，其密度大约为 10^{17}—18^{18}/cm^3。淬火时在基体中保留的过剩空位对 GP 区的形成速率有很大影响。

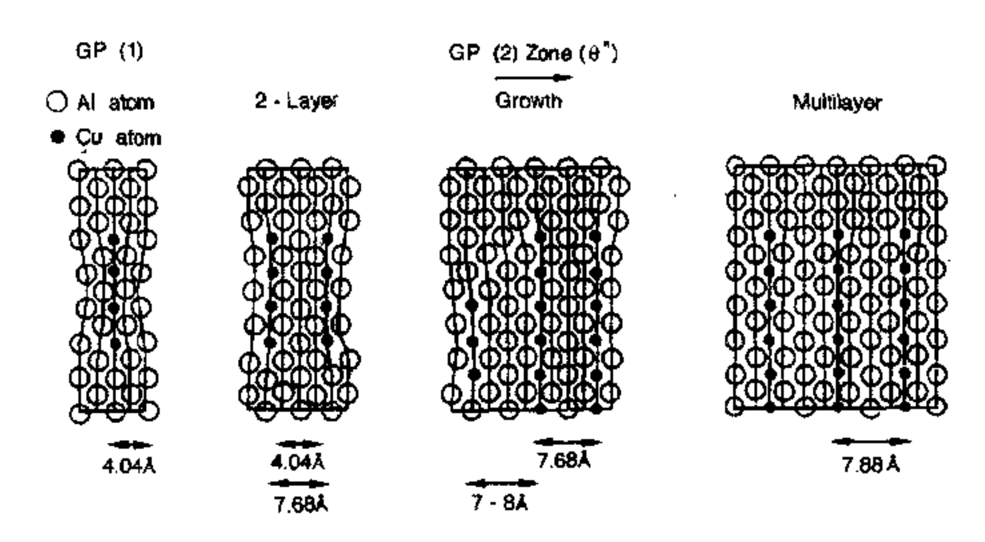


图 5-2 GP(1)和 GP(2)(θ″—$CuAl_2$)的结构模型(Yoshida 等人，1982 年)

如本丛书第 5 卷第 4 章中图 4-9 和图 4-13 所描述的那样，有些合金（如 Al-Ag 合金）中 GP 区是球形的。

中间沉淀相通常要比 GP 区的尺寸大很多，并且与基体部分共格。中间沉淀相有确定的成分和晶体结构，与平衡相只是稍有不同。在一些合金系中，如 Al-Zn-Mg 系，中间相 η′($MgZn_2$)可能在稳定的 GP 区上形核，而在其它合金中，中间相是在晶体缺陷，如位错、亚晶界等处非均匀析出的。最终的平衡沉淀相在相对较高的温度形成并完全失去了与基体的共格关系，这些粗大的平衡相的强化作用较小。

• p. 220 •

继 1938 年 Guinier 和 Preston 发现 GP 区之后，Silcock 等人首次(1953－1954 年)系统检测了 Al-Cu 合金在时效硬化过程中的组织变化。图 5-3 表明硬化发生在两个阶段，第一阶段对应 GP(1)的形成；第二阶段的硬化对应 GP(2)和细小中间相 θ′($CuAl_2$)的形成；

沉淀相的进一步粗化导致硬度的减少。GP(1),GP(2)和 θ' 代表中间相形成过程中各个连续的阶段。在第一阶段,仅存在溶质的局部富集,随后局部的晶体结构也开始发生变化。Martin(1968 年)从晶体学角度对这种结构变化进行了很好的解释,他的书中还包含了一些早期的经典性论文的观点。

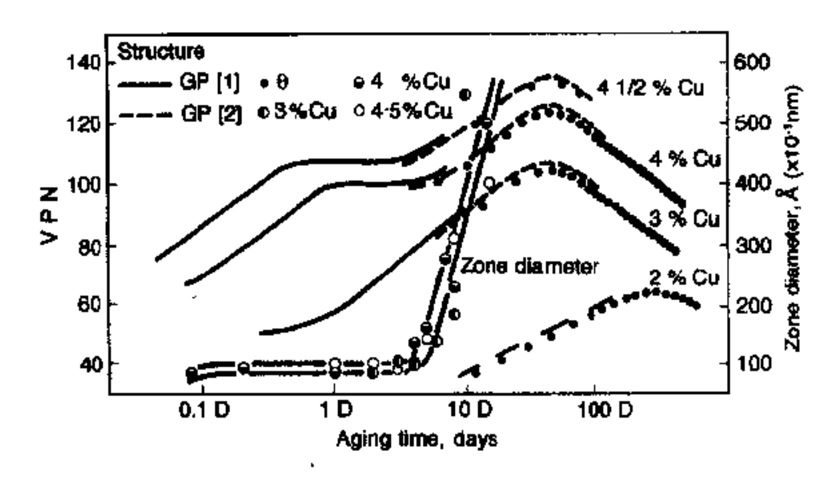


图 5-3 Al-Cu 合金的组织和 GP 区尺寸(Silcock 等人,1953—1954 年)

时效强化的强化机理可按位错的运动受到阻碍来解释,即位错运动需切割细小的沉淀相,如 GP(1)区,或绕过(或交滑移)宽间距的沉淀相(见图 5-4)。对于前者,位错运动的阻力由以下几种原因引起:由于沉淀相的原子体积与基体不同,所以位错可能会遇到相反的应力场;位错穿过沉淀相还可能会扰乱界面或沉淀相内部的滑移面;同时还必须考虑基体和沉淀相的层错能的差别。屈服强度由下式给出:

$$\tau_y = cf^m r^p \tag{5-1}$$

式中,τ_y 是屈服强度,f 是沉淀相的体积分数,r 是沉淀相的半径,m,p 为常数。一旦 GP 区被切割,位错就会沿着相同的滑移面连续地穿过 GP 区,因此进一步的加工硬化相比之下是较小的。同时,变形将趋于局限在几个活化的滑移面上,结果形成集中的滑移带,这种显微组织可能对疲劳和应力腐蚀之类的性能产生有害影响。

另一方面,当沉淀相粒子太硬而不能切过时,位错会被迫按 Orowan1948 年首次提出的机制以绕过方式或交滑移方式越过这些粒子(见图 5-4,也可参考本丛书第 6 卷第 7 章的 7.2.1.2 节)。在这种情况下,屈服强度 τ_y 由下式给出:

• p. 221 •

$$\tau_y = \tau_0 + 0.8Gb/\lambda_p \tag{5-2}$$

式中,τ_0 是不含强化相粒子的合金的屈服强度(包含固溶强化项),G 是剪切模量,b 是 Burgers 矢量,λ_p 是相邻粒子间距离。开始时屈服强度较低,但是由于作用于位错源上的反压力随着留在粒子周围的位错环数目的增加而增大,所以随着变形的增加加工硬化速率相应增大,并且塑性变形在整个晶粒内趋于更加均匀一致。硬化达到最大值后会逐渐减小,因为在过时效的情况下粒子的粗化导致相邻粒子间距离增大,所以典型的时效硬化典线如图 5-3 所示。如果沉淀相能阻止位错切割并且其距离近得不能使位过绕过时将会达到最佳强化效果,此时位错的运动只能以交滑移方式进行,沉淀强化和加工硬化可同时达到很高水平。所以对于一些工业合金(如 7000 系合金),为了获得非常细小且弥散分布的

	Dislocation cutting of precipitates	Dislocation by-passing (or cross-slipping) by the Orowan mechanism
Interaction between dislocation and precipitates		
Kinds of precipitates and interparticle spacing (λ_p)	GP zone, coherent $\lambda_p <\sim 10^{-5}$ cm	noncoherent or semi-coherent precipitates $\lambda_p >\sim 10^{-5}$ cm
Work-hardening rate $\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)$	small stress σ / elong. ε	large stress σ / elong. ε
Temperature dependence of yield stress	$\sigma_y(T) \propto A - T^{2/3}$ large YS σ_y / temp. T	$\sigma_y(T) \propto G(T)$ small YS σ_y / temp. T

图 5-4 时效硬化铝合金的强化机制与特征

过渡沉淀相，可在低于和高于 GP 区固溶线的温度进行双级时效。另外还可能获得一种双相沉淀物组织，这种组织同时包含可增加屈服强度的细小、近距离的沉淀相以及可提高加工硬化速率并使塑性变形更加均匀的粗大沉淀相。

5.2.3 沉淀组织和工艺性能

在时效硬化型工业铝合金中，控制工艺性能的沉淀相粒子通常有三种类型：

(i) 含有 Fe 和 Si 的粗大金属间化合物，其直径为 0.5—1.0μm，它们是在凝固或随后的均匀化和热加工过程中形成的。既有完全不溶解的化合物，如 $Al_6(Mn,Fe)$，Al_3Fe，α-Al(Fe,Mn)Si 和 Al_7Cu_2Fe；也有相对来说可溶的化合物，如 $CuAl_2$，Mg_2Si 和 S(Al_2CuMg)。这些粒子往往呈直线排列成纵梁一样。

(ii) 直径为 0.05—0.5μm 的较小粒子或弥散质点，属于含有过渡族元素 Cr、Mn 或 Zr 的金属间化合物，包括 $Al_{20}CuMn_3$，$Al_{12}Mn_2Cr$ 或 Al_3Zr 粒子。这些粒子能抑制回复、再结晶和晶粒长大(见本丛书第 15 卷第 9 章 9.8 节)。

(iii) 直径小到 0.01μm 的细小沉淀物，这些沉淀粒子在时效过程中析出并促进强化，如 5.2.2.3 一节所述。

这些粒子构成差别很大的沉淀组织，对工业合金的工艺性能产生很大影响。这些重要的问题将在随后的章节中进一步阐明(Murakami，1990)。

• p.222 •

5.2.3.1 双相沉淀组织和晶粒细化

对于大约含 1wt%过渡族金属的工业合金，在热处理时可形成由稀疏分布的大粒子与细密分布的小粒子组成的双相沉淀组织，如图 5-5 所示(Nes，1980，1986 年)。近来，关于双相沉淀组织对变形合金再结晶行为的影响已进行了广泛的研究(参见本丛书第 15 卷第 9 章 9.8.5 节)。细小弥散分布的沉淀物质点抑制再结晶，而分布不均匀的大粒子由于变形区围绕在粗大粒子周围则促进再结晶。促进再结晶形核的粒子的临界尺寸 η_c 由下式给出：

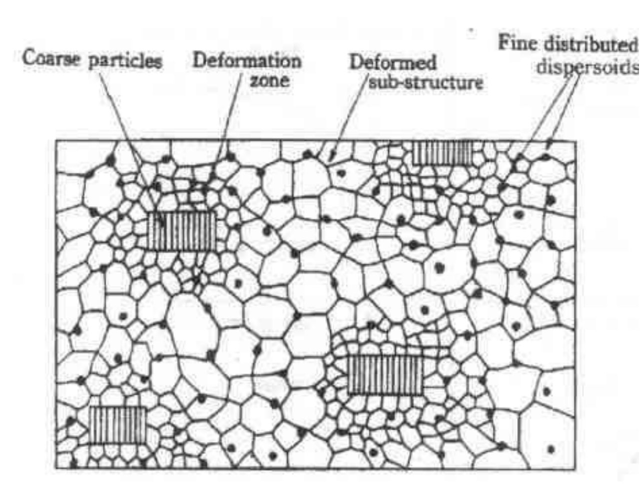


图 5-5 具有双相沉淀组织的合金的冷变形亚结构主要特征示意图(Nes，1980 年)

• p.223 •

$$\eta_c = \frac{2\gamma}{3(P_D - P_Z)} \quad (5\text{-}3)$$

式中，γ 是晶界能，P_D 是变形贮能引起的再结晶驱动力，P_Z 是 Zener 阻力，起因于细小弥散质点的拖曳作用。基于粒子促进再结晶的电镜观察，Humphreys (1979，1980年)将再结晶过程分为三个阶段：从预先存在的亚晶粒形核(图 5-6)；变形区的再结晶以及再结晶生长超过变形区。如果满足上述临界条件，可获得细小的再结晶晶粒组织。

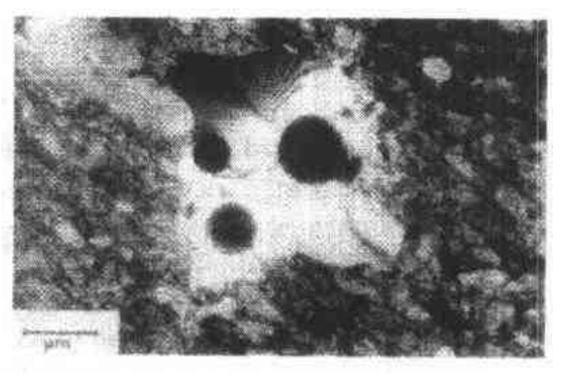


图 5-6 在高压电镜中原位加热镍时，再结晶形核在 SiO_2 粒子上发生(Humphreys，1979 年)

Warlimont (1977 年)以及Thèler 和Furrer (1974 年)等人研究了含0.7wt%－1.0wt%Mn 的工业铝合金在再结晶和沉淀同时竞相发生的温度范围的再结晶行为。对于 Al-0.7%Mn 合金，在温度高于 763K 时，再结晶在沉淀开始前完成，因此形成一种细小的晶粒组织。然而，在 623－593K 之间，由于沉淀占主导地位使再结晶明显推迟，结果形成一种很不均匀的粗晶组织。

5.2.3.2 沉淀组织和断裂韧性

最近已认识到控制沉淀组织对改善断裂韧性是十分重要的，因为沉淀组织对裂纹的

生成和扩展有重大影响。图5-7以图解方式说明了在拉伸应力作用下裂纹的形核机制(Rosenstein,1982年)。重要的冶金因素是:(a)在欠时效状态,GP区容易被位错切过,于是变形在穿越晶粒的变形带中产生应变集中,这些变形带导致晶界处位错塞积,进而导致晶界开裂。(b)在过时效状态,在晶界两侧形成无沉淀带(PFZ)。PFZ很软,于是变形在PFZ和晶界区导致应变集中,成为微小孔洞形成的形核区,随后这些微孔合并长大,最终造成低延性晶界断裂。(c)大颗粒开裂或第二相粒子与基体之间的界面分离也会引起裂纹形核和扩展。

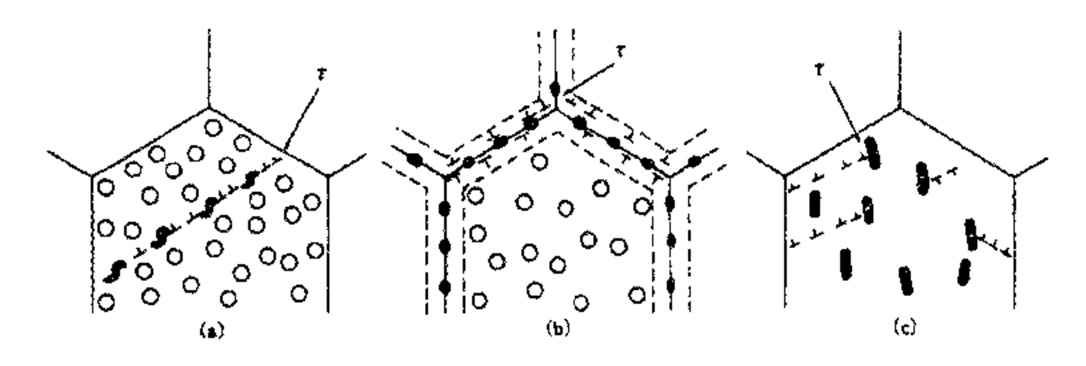


图5-7 裂纹形核机制示意图,τ代表应力。
(a)应变局限在贯穿晶粒的变形带内;(b)在三晶交汇的晶界处形成裂纹以及弱的PFZ优先变形引起晶界破裂;(c)大粒子开裂或界面分离引起裂纹形核和扩展

·p.224·

20世纪50年代,Alcoa公司的冶金学家们开发了一种高强Al-Cu-Li合金(2020)。然而,这种合金在最大强度状态("状态"一般指由热处理和塑性变形联合产生的某种条件)下塑性和断裂韧性都很低。由于这些限制使该合金在1969年停止了商业应用。最近,由于在断裂机制的基础研究方面取得了进展,通过控制合金的显微组织可使Al-Li合金的延展性得到改善。在Al-Li-Cu和Al-Li-Cu-Mg合金中添加少量Zr以及采用适当的形变热处理可形成有利于提高断裂韧性的显微组织。Zr以α'-Al_3Zr粒子的形式共格、均匀地析出,从而控制晶粒大小和形状。此外,α'-Al_3Zr粒子还可作为δ'-Al_3Li粒子的形核位置,结果δ'粒子完全包覆在α'粒子上形成一种不容易被运动位错剪切的复合沉淀粒子(Gayle和Vander Sande,1984年)。最近,Grimes(1990年)对Al-Li基合金的最新发展现状作了全面评述。

5.2.3.3 沉淀组织和疲劳强度

众所周知,交变载荷极大地损害材料的强度。钢的疲劳强度是其抗拉强度的一半左右,高强时效硬化铝合金的疲劳强度仅为其抗拉强度的1/3或更少。图5-8描述了这种特性,显示了不同合金的抗拉强度和疲劳极限(5×10^8周)之间的关系(Polmear,1989年)。

为了改善时效硬化合金的疲劳强度,必须增加合金对裂纹形成和扩展的阻力。我们知道,裂纹一般在表面萌生,这是因为表面往往存在刻痕、腐蚀坑和驻留滑移(PSBs),此外,裂纹也会在晶界无沉淀带处萌生(参见本丛书第6卷第11章11.2.2节)。Starke和Lütjering在1979年曾详细论述过沉淀组织对疲劳行为的重要影响。

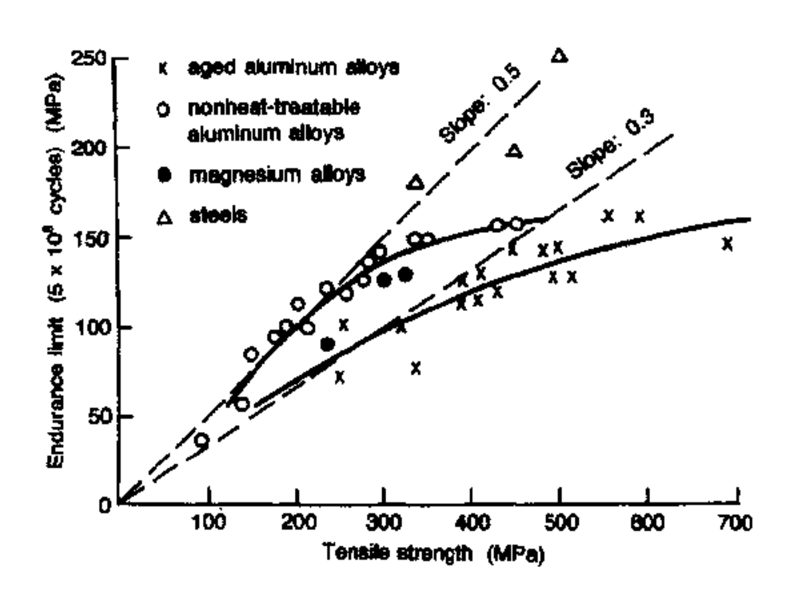


图5-8　铝合金和其它合金的疲劳极限与抗拉强度的比率关系(Polmear,1989年)

·p. 225·

时效硬化铝合金的疲劳性能之所以较低可能与两个因素有关,即容易被运动位错剪切的晶内亚稳沉淀相和晶界无沉淀带的存在。当合金中存在可被剪切的沉淀相对,容易形成窄的驻留滑移带并导致裂纹萌生。当晶界无沉淀带存在时,塑性变形被局限在这些较软的区域内,导致裂纹在晶界形核。为了改善疲劳性能,必须避免这两种沉淀组织的影响。对于无沉淀带,采用以下两种方法引入阻止局部剪切的障碍物可能是有效的。第一种方法是用粉末冶金法(P/M)引入不可剪切的粒子或采用轻微过时效引入适度大小的中间沉淀相。细小的晶粒在阻止驻留滑移带形成方面也可能是有效的,因为它可减少滑移长度并抑制晶界处形成大的位错塞积。第二,采用双级时效可有效地减少 PFZ 的宽度,或采用形变热处理改变晶粒形状,产生大面平直的晶界,这些都可避免 PFZ 的有害影响。此外,如上所述,减小晶粒尺寸也是有效的方法。

5.2.3.4　沉淀组织和细晶超塑性

·p. 226·

根据超塑性的现有知识可知,超塑合金必须是晶粒直径为微米级的细晶材料,并且这种材料在发生超塑性流变(主要是晶界滑动)的温度范围内对晶粒迅速粗化是不敏感的。通常的超塑铝合金具有共晶或共析成分,因为细小而又分离的两相晶粒的存在限制了再结晶和晶粒长大。然而,如果考虑到由于大量不溶性第二相弥散质点的存在抑制再结晶,致使合金的晶粒尺寸在高温变形时仍能保持细小,那么名义上的单相合金在适当的变形速率和温度下变形时也能表现出超塑性。由于 Cr、Mn,特别是 Zr 在抑制铝合金再结晶方面有显著的效果,因此可以通过静态和动态再结晶控制沉淀组织来制备名义上的细晶单相合金。

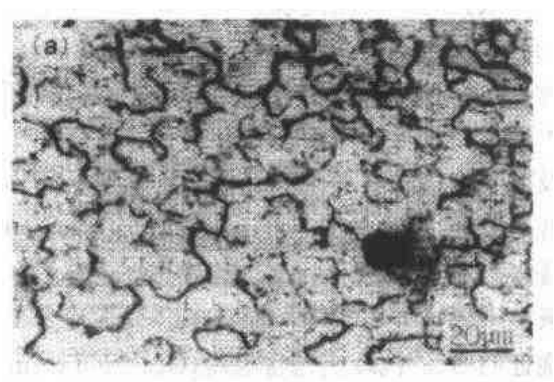
图5-9(a)是 Al-5.8Mg-0.37Zr-0.07Cr-0.16Mn 合金的代表性金相显微组织,该合金在$8.3\times10^{-4}s^{-1}$的初始应变速率下可伸长200%而不发生晶粒长大。图5-9(b)是显示样品

内部微观组织的透射电镜照片，从中可以看到一些直径约30nm、具有共格应变衬度的细小粒子以及被这些细小粒子钉扎的位错(Matsuki 等人，1976年)。

Grimes 等在1976年开发了 Al-6Cu-4Zr (Supral 100) 和 Al-6Cu-0.4Zr-0.2Mg-0.1Ge(Supral 220)超塑合金。这些合金在超塑成形之前具有一种特殊的多边形未再结晶组织，在高温下变形50%－100%时转变成非常细小的再结晶晶粒组织。这种细晶组织是通过亚晶组织的动态再结晶产生的，并且被非常细小的 α'-Al_3Zr 粒子所稳定。

Higashi 等人在1986年证实了上述观点并指出，在高温下通过连续的动态再结晶更容易获得更加细小的晶粒组织。与此同时，他们在增加应变速率从而减少空洞形成方面也获得了成功。

·p. 227·



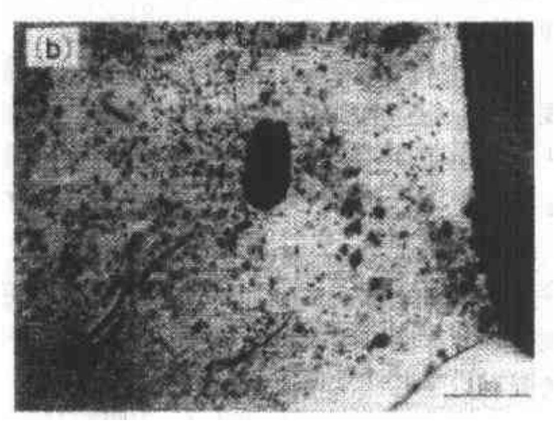


图5-9 (a)Al-5.8Mg-0.37Zr-0.07Cr-0.16Mn 合金在伸长200%后的金相显微组织，实验温度793K，拉伸应变速率$8.3\times10^{-4}s^{-1}$；(b) TEM 照片显示细密分布的 α'-Al_3Zr 粒子(Matsuki 等人，1976年)

Wert 等人在1981年报道了一种使沉淀硬化铝合金7075的晶粒细化的形变热处理方法，该方法在大批量进行超塑成形方面很有潜力。此法的关键是获得优先再结晶形核的位置，即让晶粒在与大于临界尺寸的 η'-$MgZn_2$粒子有关的局部变形区以及与细小 α'-Al_3Zr 粒子有关的 Zener 障碍物周围发生再结晶。已经发明了细化7075合金晶粒的四步形变热处理方法，具体过程如下：(i) 固溶处理，755K，10.8ks(即482℃，3h)，然后水淬(WQ)；(ii)过时效，673K，28.8ks (即400℃，8h)，然后水淬；(iii)在473K 温轧5－10道次，总变形量90%；(iv)再结晶，755K，1.8ks(即482℃，30min)，然后水淬。过时效产生直径大于约0.75μm 的粒子，其密度是每一个约10μm 的再结晶晶粒内大约有10个粒子。

5.2.3.5 沉淀组织和应力腐蚀断裂

业已知道，某些铝合金在动态或静态拉应力和特定腐蚀环境的联合作用下，主要发生沿晶断裂，这种现象称之为应力腐蚀断裂(SCC)。(关于钢的 SCC 将在本丛书第7卷第12章12.15节中讨论)。SCC 仅限于 Al-Cu-Mg 合金、Mg 含量大于3%的 Al-Mg 合金以及 Al-Zn-Mg-Cu 合金。Al-Mg-Si 合金很少发生 SCC，Al-Mn 合金以及含 Mg 量小于3%的 Al-Mg 合金对 SCC 也不敏感。然而，目前最广泛应用的高强铝合金经过适当的热处理后，在普通的服役条件下一般都是耐 SCC 的。尽管由于在峰值时效条件下发生数次断裂而使高强7075型铝合金的用途因其 SCC 敏感性而受到限制，但这种敏感性可通过过时效(即 T7处理)消除，不过强度损失大约15%。

根据沉淀现象的观点，对 Al-Zn-Mg 合金的 SCC 机理进行了广泛的研究(Murakami，1981年)。早期的观点认为 Al-Zn-Mg 合金的 SCC 机理主要是阳极溶解引起的开裂。峰值时效的 Al-Zn-Mg 合金的晶界两侧存在无沉淀带(PFZ)，在应力集中和腐蚀环境的条件下通过机械化学溶解而在 PFZ 内发生断裂。因此，影响 SCC 的主要因素有 PFZ 的宽度以及晶粒内部和晶界上沉淀相粒子的大小和分布。然而与阳极溶解相反，有研究表明裂纹扩展是氢脆(HE)的结果(Gruhl，1963年和 Scamans 等人，1976年)。以下实验观察，即可逆预暴露脆化、在几乎不含水分(对有效溶解起作用)的潮湿空气中的断裂、Ⅰ型负载比Ⅱ型负载的敏感性大以及阴极充电和断裂时在 SCC 表面无可察觉到的晶界沉淀物溶解等，都明确证明 SCC 机理应包含氢脆(Gest 和 Troiano，1974年，Scamans，1980年)。

·p. 228·

由于 Al-Zn-Mg 合金的 SCC 主要是沿晶界发生，所以许多研究都把重点放在晶界的偏聚上。通过在透射电镜下测量电子能量损失和 X 射线显微分析发现，随着热处理和淬火速率的不同，沿 PFZ 和晶界的 Mg 和 Zn 的浓度变化很大(Doig 和 Edington，1975年)。根据俄歇电子能谱分析得到的不同 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-Cu 合金样品中的真实晶界上的原位偏聚信息，Chen 等人(1980年)的结论是 Mg 和 Zn 都在晶界偏聚，并且 Zn 大部分存在于 $MgZn_2$沉淀相中，而相当一部 Mg 原子却游离地存在于晶界上。游离态 Mg 在断裂发生区的存在以及 Mg 和氢之间的极大亲合力都是应力腐蚀断裂的 Mg-H 相互作用机制的强有力证明(Scamans，1980，Viswanadham 等，1980)。

快速凝固粉末冶金铝合金7091和7090(分别在7075中加入0.4或0.6%的 Co)在强度和耐应力腐蚀方面显示了良好的综合性能。快速凝固产生两种尺寸不同的 Co_2Al_9粒子，较小的分布在晶内，较大的分布在晶界。1987年，Pickens 和 Christodoulou 研究了7090和7091快速凝固合金的 SCC 敏感性，他们对这些合金 SCC 机理的解释如下：在大粒子附近，表面氧化膜最容易被含水介质穿透，在有水存在时，一旦表面氧化膜被穿破，就会形成微裂纹，在晶界发生溶解。裂纹尖端的 pH 值约为3.5，溶解过程的阴极反应使氢离子减少，即 $H^+ + e \rightarrow H$，这将导致晶界上氢的吸收。然后氢原子越过裂纹尖端沿晶界扩散，裂纹尖端的三向应力场的驱动力可能加速这种扩散。此外，还发现游离态 Mg 的偏聚增加氢的晶界扩散，并且游离 Mg 使氢保留在晶界上。总之，当达到临界氢浓度时就会发生晶界断裂，此时的断裂应力低于没有任何介质影响的断裂应力。但是，快速凝固粉末冶金合金晶界上的 Co_2Al_9粒子成为氢原子再结合的位置并使氢气释放到大气中，因此降低了吸附在晶界的氢浓度，所以提高了 SCC 抗力。

Kaneko(1980)，Rajan(1982)，Islam 和 Wallacl(1983)，以及 Danh 等(1983)先后提出了一种良好的热处理方法，称之为回归和再时效处理(RRA)。这种热处理方法可使7000系合金在保持 T6强度水平的同时具有相当于 T73状态的抗应力腐蚀性能。如图5-10所示，RRA 是一种两步热处理。在第一步处理时，例如7075-T6合金，在478K(205℃)和533K(260℃)之间进行短时回归处理，水淬；然后进行第二步处理，即在393K(120℃)重新进行时效。在第一步处理时，回归使预先存在的 GP 区部分溶解，但晶界上的粗大沉淀相没有溶解，剩余的 GP 区则作为 η'相的形核区，而且 GP 区的溶解使基体中的 Zn 和 Mg 含量增加，反过来又促进 η'相的形核和长大。在第二步处理时，GP 区和 η'沉淀相都可形核和长大。共格的细小沉淀物有助于提高强度，而粗大的晶界沉淀物提高 SCC 抗力。

·p. 229·

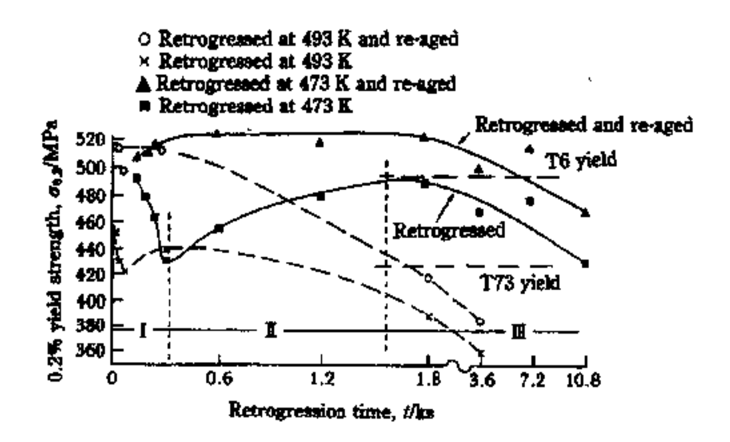


图5-10 为了提高7000系合金的 SCC 抗力在 RRA 处理时，于473K 和493K 回归以及回归加再时效时屈服强度的变化(Danh 等人，1983年)

5.2.4 与工业应用相关的物理性能

5.2.4.1 电阻率

据报道，4个"9"(99.99%)的纯铝在20℃时的电阻率测量值为2.6548μΩ·cm，相当于国际退火铜标准(IACS)电导率的64.94%。因此，铝导体的电导率大于铜导体的60%。所以在长度和重量相等的情况下，铝导体所传输的电流是铜导体的2倍。电阻率一般随纯铝中溶质含量的增加而增加，在很低的温度(<100K)下电阻率对纯度非常敏感。因此把293K 和4.2K 的电阻率比值称之为"残余电阻率"，并以此来衡量纯度。当这一比值达到30000时，铝的纯度为5个"9"。铝在低于100K 时，电阻率与温度的关系可由下式给出：

$$\rho(T) = \rho(0) + AT^2 + BT^5 \qquad (5\text{-}4)$$

式中，$\rho(0)$是残余电阻率，T 是绝对温度，T^2及 T^5项分别起源于电子—电子散射和电子—光子散射。所有高纯金属的电阻率通常都是随温度的降低而迅速、单调地减少。铝的电阻率减少特别大并超过了铜。因此，在低于62K，高纯铝的电阻率小于高纯铜。而且和铜相比，铝的电导率在很低温度下受磁场的有害影响较小。

5.2.4.2 热导率

铝是一种良好的热导体，其热导率大约是铜的一半，铁的3倍，不锈钢的12倍。对于纯度在4个"9"以上且完全退火的高纯铝，在温度高于100K 时，其真实热导率对杂质含量是不敏感的，但是在低于100K 时，残余电阻率测量表明对杂质含量十分敏感。残余电阻率 $\rho(0)$ 为 5.95×10^{-4} μΩ·cm 的完全退火高纯铝在273.2K 时的热导率测量值是 $2.36\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

·p. 230·

5.2.4.3 其它物理性能

铝及其合金是弱顺磁性材料。少量杂质元素 Fe 对铝的磁性影响较小，因为微量 Fe 通

常与 Al 形成 Al_3Fe 之类的 Al-Fe 金属间化合物，这种化合物是顺磁性的，不像在铜及其它合金中那样形成铁磁性粒子。所以铝及其合金一般可认为是无磁材料。

铝的热中子俘获截面积很小，为0.23bar($0.23\times10^{-28}m^2$)，所以铝作为结构材料可用于核工业领域。像 Mg[0.059bar($0.059\times10^{-28}m^2$)]，Be[0.009bar($0.009\times10^{-28}m^2$)]和 Zr[0.18bar($0.18\times10^{-28}m^2$)]那样，铝事实上也是可被中子穿透的，因此铝合金通常用作分散燃料的组分(参见本丛书第10A 卷第2章)。

5.2.5 腐蚀特性

5.2.5.1 表面氧化膜

铝的耐蚀性差主要是因为铝在热力学上是很活泼的。但是大多数铝合金实际上都有较好的耐蚀性，原因是在其表面有一层薄的、致密的连续氧化铝膜。如果新鲜的铝表面暴露于空气或水中，表面氧化膜会迅速生成，这种保护性膜在 pH 值介于4.5－8.5之间的水溶液中通常是稳定的。但除了浓硝酸、醋酸和浓氢氧化铵之外，在强酸和强碱中，氧化膜是可溶的并迅速遭到破坏。

在无水氧气中形成的表面氧化膜很薄，如室温下为2.5－3.0nm。在较高温度下氧化膜生长较快，在低温到中温范围，氧化膜生长动力学可用对数时间律描述。提高湿度会增加氧化膜厚度，在室温和100%相对湿度条件下形成的氧化物是干燥氧气中所形成的氧化物的2倍。在水溶液中最先形成的腐蚀产物一般是铝的氢化物，随后转变成水合氧化铝，这种膜和在空气中形成的膜的主要差别在于它的粘附力较小，因此保护性较差。温度更高时，在含 Cu 和 Mg 的铝合金表面形成更复杂的氧化膜，其动力学也不再受简单的时间律控制。

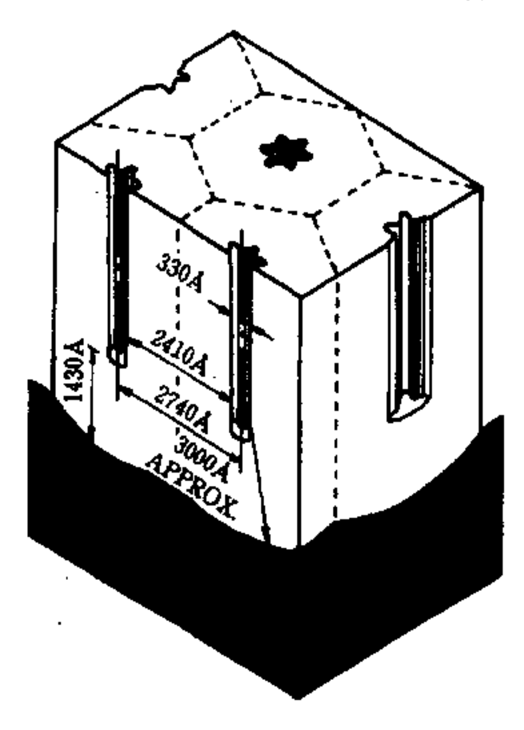


图5-11 阳极化氧化膜结构的 Keller-Hunter-Robinson 模型(磷酸溶液，120V 阳极化)

采用不同的化学和电化学处理进行的阳极氧化过程能够产生更厚的表面氧化膜(10－20μm)，从而改善铝及其合金的耐蚀性。在氧极氧化过程中，铝材作为阳极置于电解液(如15%H_2SO_4水溶液)中，形成疏松的 Al_2O_3膜，如图5-11所示。

这种疏松的膜随后通过高压水蒸气处理而封孔。另外，在阳极氧化过程中能够将颜色引入到多孔膜中，甚至从合金本身也能产生颜色。这种处理可用于建筑和装饰产品。

·p.231·

5.2.5.2 和其它金属的接触腐蚀行为

我们知道，铝及其合金在与某些其它金属接触时会被腐蚀。当可能发生电池反应时，必

须考虑铝相对于其它金属的电极电位。例如，锰的电极电位为－1.73V，比铝的－0.85V更负；但低碳钢的电极电位为－0.58V，比铝的正，因此当与低碳钢接触时，铝及其合金则会发生牺牲性腐蚀。

5.2.5.3 合金化元素对腐蚀的影响

合金化元素和杂质可以不同程度地影响腐蚀抗力，取决于它们是以固溶形式还是微观组织的组分形式存在。固溶的镁能提高对海水和碱溶液的腐蚀抗力；固溶在铝中的硅、铬和锌对耐蚀性仅有微弱影响；而铜比其它任何元素都要更显著地降低耐蚀性。但是少量(0.05－0.2wt%)的铜由于导致全面腐蚀而减少点蚀倾向，从而延缓点蚀穿孔，尽管此时总的重量损失更大。

微观组织的组分有时会产生与电化学腐蚀有关的更严重问题，导致局部腐蚀，如点蚀，晶间腐蚀和剥落腐蚀。如5.2.3.5节所述，晶界上的微观组织与SCC有重要关系。

高纯铝的全面腐蚀速率之所以比工业纯铝的低很多，是因为作为阴极的铁、硅化合物的尺寸小和数量少。锰与铝形成 $MnAl_6$ 化合物，其电极电位几乎和铝一样；镁含量超过其在铝中的固溶度极限后会形成强阳极相 Mg_5Al_8，这种化合物在晶界沉淀并促进晶间腐蚀。

5.3 生产和加工过程的优势

5.3.1 熔炼和铸造操作

·p.232·

铝的一个明显优点是其熔点比较低(纯铝：660℃)以及容易在空气中熔炼和铸造而无需任何保护性熔剂覆盖或惰性气体保护，因为在熔融金属表面形成的氧化层可阻止进一步氧化。即使使用比较简单的隔热材料和浇包衬里，由于铝的熔点低，可确保熔炼炉和浇包有相当长的使用寿命。用油、气、电都很容易使铝熔化，而且由于铝的密度小，搬运起来也较容易。

厚板、薄板、带材、型材和锻件之类的半成品的生产一般是从轧制板坯或挤压坯料开始的，这些坯料是用直接冷却连续铸造(DC)法生产的。如图5-12所示，将熔融金属液注入带有底座的水冷框形金属模中，底座以5－10cm/min 的速度下降，与熔融金属浇注速度相等。现在已经能够在同一装置中同时浇铸几个锭坯，而且轧制板坯的重量已增大到15－18t。

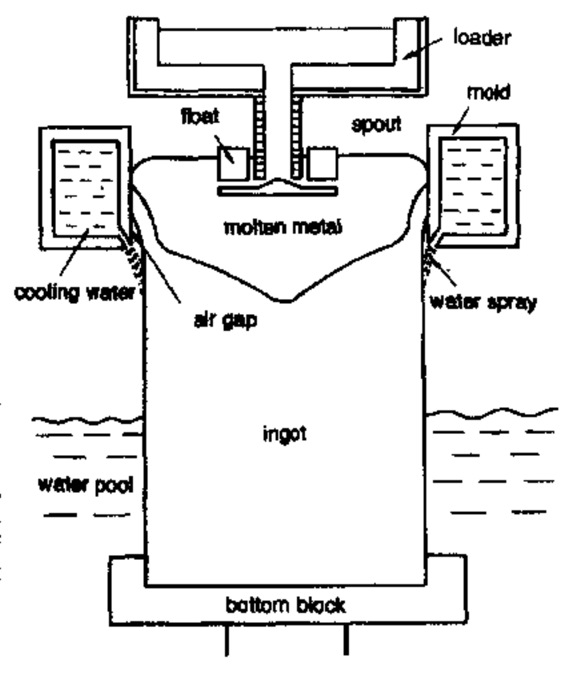


图5-12 DC(直接冷却)铸造示意图

另一方面，厚度为2－5mm 的带材和板材也可按图5-13所示的连续铸造工艺生产(Slevolden，1974)。这些连续的铸轧工艺可直接从熔融金属生产板带制品而无需投资兴建昂贵的大型热加工厂。在工业投资规模有限的情况下，如小企业或迫切需要增加板带产量而在时间上又来不及建设大型热轧厂的情况下，这种连续铸轧工艺更为有利。

和普通的模铸法相比，DC 铸造法可获得较为细小的晶粒组织，而铸轧法获得的显微组织更加细小。如图5-13所示，铸轧过程中金属熔体在凝固区流入由水冷旋转圆筒、履带、环状轨道或无端钢带所形成的模子中。铸轧致使熔体快速凝固并迅速冷却到远低于固相线温度。含量超过其固溶度极限的合金元素，特别是过渡族金属，如 Fe、Mn、Cr、Zr 和 Ti 将完全地或至少部分地被抑制在过饱和固溶体中。这种过饱和固溶体在热加工或随后热处理时分解形成非常细小、均匀的弥散相，在回复和再结晶中起重要作用，并引起如前节所述的力学性能的改善。

·p. 233·

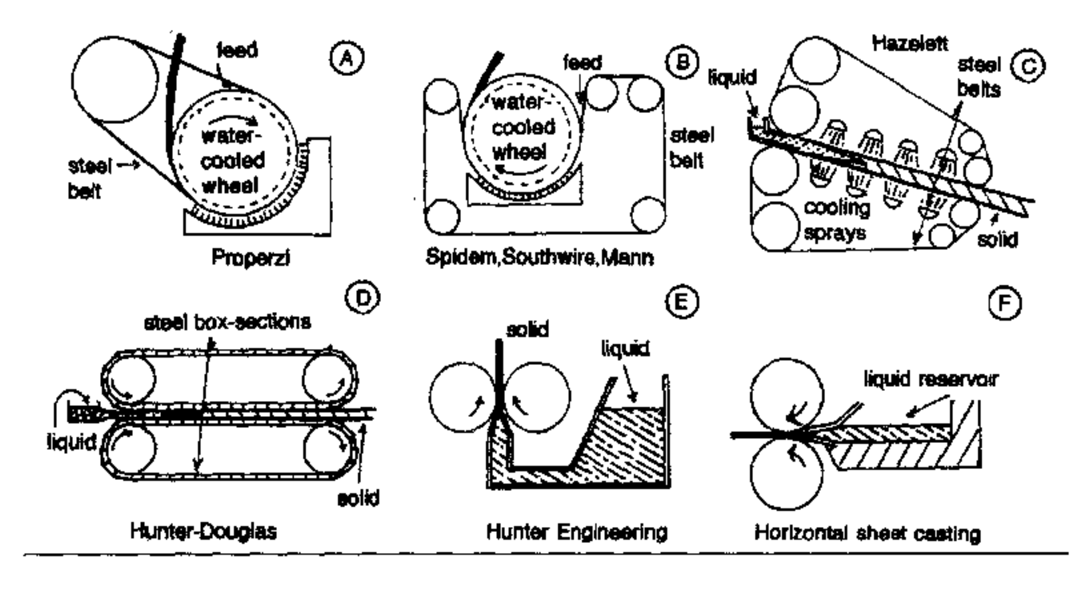


图5-13　基于活动模原理的普通连续铸造示意图(Slevolden，1974年)

熔融金属液中一般还包含气体元素(氢)、氧化物、金属间化合物、碱金属和碱土金属(如 Na，Li，Ca 等)。由于这些夹杂物损害冷、热成形性以及力学和化学性能，因此在铸造之前必须尽可能彻底地将这些夹杂物从熔体中除掉。已经开发了几种有效的技术：(i)除气精炼：包括吹入氯气精炼和熔剂处理；(ii)氧化物、金属间化合物或其它夹杂物的过滤：包括陶瓷管过滤和氧化铝球过滤；(iii)在线精炼系统：包括 FILD(无烟在线处理)和 SNIF(惯性悬浮离心喷头)(图5-14，Kimzey，1978)。

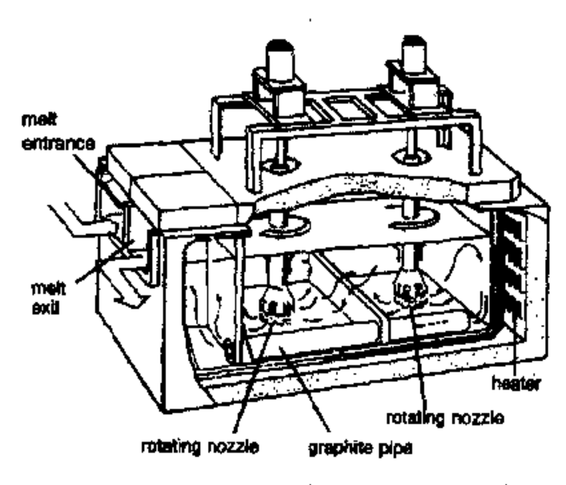


图5-14　SNIF 处理的示意图(Kimzey，1978年)

关于铝铸件，因为铝易于熔炼铸造，建

立一个小的铸造车间只需花费少量资金。有许多铸造技术，如砂模铸造、树脂模和硬模铸造、压铸以及其它方法都能生产高质量的铸造产品。熔体处理方法和铸造工艺的进一步改进大大提高了铸件质量，采用适当的特殊铸造技术可生产精密铸件。

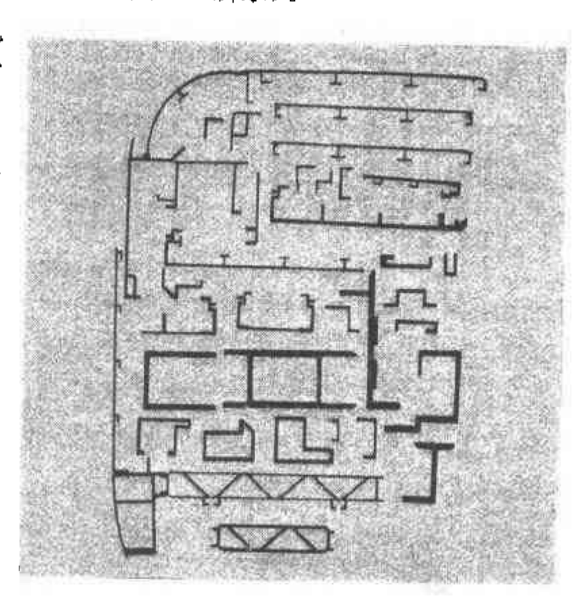
·p. 234·

5.3.2 通用变形技术

由于铝本身具有软的面心立心晶体结构，所以铝本质上易加工且可用通用变形技术加工。工业上根据加工温度高于或低于$0.5T_m$（T_m是绝对熔化温度）而分为热加工和冷加工。热加工一般在350—530℃之间进行，在变形过程中或变形后发生动态回复或静态再结晶。冷变形是在室温进行的，尽管材料本身的温度会由于变形过程贮存的能量而上升到150℃。为了达到强化目标和改善表面质量以及获得精确的尺寸（如保证薄板厚度），机械加工的最终阶段通常在室温下进行。

热变形不仅容许大变形量变形，而且还作为冷加工的预备阶段，为冷加工破碎非均匀的铸造组织。对于变形合金，最常用的热加工方法是将铸锭轧制成厚板和薄板半成品以及将锭坯经济地直接挤压成有各种复杂断面的型材（如图5-15所示）。

热轧后，薄板或卷板通常再进行冷轧和中间退火。冷轧态或退火态的薄板要有适合后续金属成形的显微组织（晶粒组织、位错亚结构和织构）。织构是一种择优取向，也就是说多晶材料中的单个晶粒的取向不是随机的，而是几乎所有的晶粒都有相同的取向。所以有织构的薄板成型时会产生缺陷，如杯凸样品中的制耳。制耳给深冲制品带来工业上的问题，因为去掉制耳是一件麻烦的事情。通过小心控制轧制和退火规程可减少制耳现象。对于薄板材料，通常采用再轧制、辊压成形、冲压、深拉和旋锻等方法制造成品（进一步的细节请参看本丛书第15卷第10章的10.3节和10.4节）。


图5-15 高强铝合金的各种复杂挤压断面

挤压制品为铝结构材料在建筑和交通运输工业中提供许多有趣和有希望的用途。在这一领域，挤压制品在室温或稍高温度通过拉拔、模锻、拉伸、弯曲以及电、磁成形来进行进一步变形。

·p. 235·

大批量生产小型或中型尺寸的工件时，模锻和冲压是恰当而又经济的生产方法。棒材通过几步模锻即可接近成品形状，几乎无需机加工。金属片的冲压，有时需增加减薄拉伸工序，为薄板材料在饮料罐工业中的应用提供了巨大市场。

对用通常成形方法不能满足需求的高强合金而言，细晶超塑成形的商业重要性已得到最大程度认可。

5.3.3 良好的机械加工性能

铝具有快速而又经济的机械加工性，特别是对那些常规铸造合金和用特殊的易切削合金制造的棒材而言更是如此。铝合金的微观组织的组分对机械加工性有很大影响。非粗糙的组织组分对工具寿命和表面质量有好处，但不可溶的粗糙组分则具有害影响。不可溶但质软的非粗糙组织组分有利于切屑破碎，因此为了在自动棒材切削机床上加工，在高强易切削合金中常常有意地加入铋和铅这样的组元。硅含量超过10%的合金最难机械加工，因为单体硅的硬粒子使工具迅速磨损。合金元素(如 Cu，Si，Mg 和 Zn 等)含量很高的高强时效硬化铝合金无论是否用切削液都可较容易地机械加工至最终尺寸，但大多数生产操作还是采用了切削液。铝合金的机械加工性能按切屑长度增加和最终质量降低的顺序分为 A，B，C，D，E 五组。更详细的情况可在《金属手册》(1967年)中查到。

5.3.4 通用连接技术

在建造承受很高应力的大型构件方面铝很有潜力，因为铝相对较轻，比强度和比模量高，电导率和热导率大，耐腐蚀且外表美观。此外铝能用各种紧固技术(铆接、螺栓连接等)以及焊接技术进行连接，其中一些技术随着近年来高比强、高比模量先进材料的开发得到了很大改进。通常用作紧固件的铝合金有：1100作冷变形铆钉；6061-T6和2024-T4作机器螺钉、冷变形铆钉和螺栓；2011-T3作螺钉和螺栓。已经证明，对于轻型火车车辆来说，铝合金无论在车辆使用还是制造方面都是十分有利的，特别是在采用模具制造时，既可达到足够的产量又可保证迄今未有的尺寸精度。

至于焊接，由于惰性气体电弧焊只需要中等熟练工人操作，且容易实现自动化，因此被广泛采用。这种方法对焊接铝来说特别有效。有两种工艺，一种是金属-惰性气体(MIG)电弧焊，盘状焊丝从一个大卷盘上不断地喂进焊缝中，如图5-16所示。焊丝作为电极和焊缝中的填料，惰性气体通常是氩气或氦气，吹入焊炬中。另一种是钨极-惰性气体(TIG)电弧焊，采用钨“非自耗”电极，需要时将单独的焊料熔化到焊缝中，但电极本身不作为焊料(图5-17)。

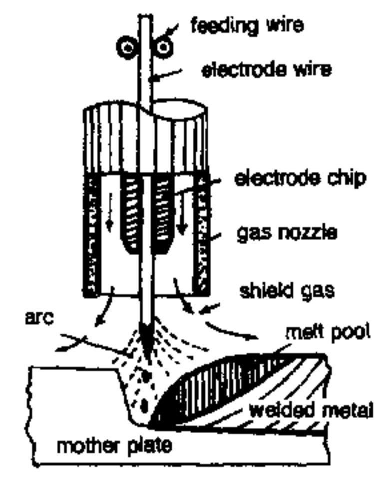


图5-16 MIG 电弧焊示意图

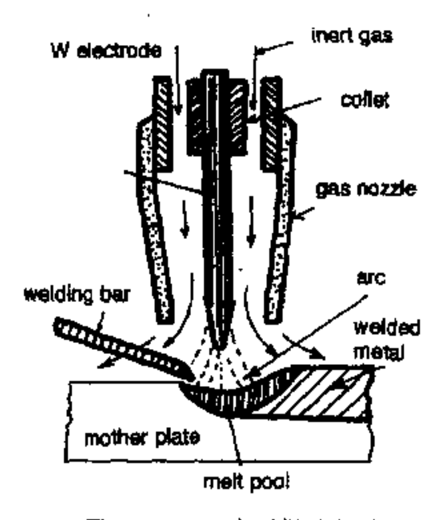


图5-17 TIG 电弧焊示意图

·p. 236·

电子束焊接是由密集的高速电子流轰击产生的热量来进行焊接的方法，高速电子流是由电子枪在小于0.0133Pa 的高真空中产生的。这种方法的优点主要包括：(1) 和钨极电弧焊相比，焊缝更深更窄，坡度更小，总的热量输入比电弧焊少很多；(2) 焊缝尺寸控制和性能更加优良；(3) 避免氧化物和氮化物之类的夹杂物。铝锂合金是很难焊接的，但有趣的是 Pickens 等人(1990年)已经设计出了特殊的可焊 Al-Cu-Li 合金049。

钎焊也是一种广泛用于铝产品(如汽车冷凝器)的连接方法。由于开发了不致引起任何损害又能破除铝表面氧化膜的焊剂以及熔点和其它性能合适的填料金属，使铝合金的钎焊成为可能，由于毛细作用填料金属紧贴于被焊表面之中。最新的进展是采用快速凝固(Rabiukin 和 Liebermann，1993年)制备钎焊箔(Al-Si 共晶成分)。

其它连接方法，如扩散连接、电阻焊接、火花对焊、超声焊接等也用于铝的连接并且对某些特殊的应用来说是至关重要的。

5.3.5 先进的加工技术

由于和微观组织有关的性能直接影响到常用铝及其合金的使用性，因此，到目前为止，通过控制杂质、添加少量元素、改进热处理方法以及采用形变热处理等措施，使合金性能不断改善。

·p. 237·

除了以上提到的外，还开发了一些新的二次加工技术，如复杂形状制品的细晶超塑成形、等温精密模锻、新颖的铸造技术以及先进的连接技术等。这些技术已用于近净成形产品的制造，从成本/特性折衷选择来看是十分有效的。

快速凝固是另一种可拓宽铝合金应用的新技术，这种技术可对那些不能用常规铸锭冶金生产的铝合金进行成分和微观组织控制。另一种更加复杂的技术是机械合金化，采用高能球磨机(如碾磨机)使混合粉末研磨产生一种可控的超细微观结构。

采用金属基复合材料(MMCs)可使常规铝合金的使用特性得到明显改善，在 MMCs 中，高强、高模的增强纤维或 SiC、Al_2O_3、硼、石墨等特殊粒子嵌在高强铝合金基体中，从而使合金在强度、刚度、热膨胀系数、耐磨性和高温稳定性等方面具有良好综合性能(Clyne 和 Withers，1993年)。这一点将在5.4.11节进一步讨论。

为了满足更轻、更高温使用的要求，正在进行 $AlTi_3$和 AlTi 金属间化合物的研究，因为这些化合物同时具有低密度和耐高温的综合特性。

5.3.5.1 快速凝固工艺(RSPs)

主要有两种快速凝固工艺(RSPs)，即雾化制粉和熔体旋铸制成连续的箔或带。

气体雾化用于生产光滑球形或粗糙不规则的粉末。合金熔化后，在一定压力(若有必要，可在真空)下将熔体注入直径很小的喷咀，在喷咀下方，喷出的气流喷打在金属液流上将其碎成小液滴，随之小液滴迅速被气体冷却，最后将细小粉末收集在底部容器中(图5-18)。雾化气体可以是空气、氮气、氩气、氦气或氢气。凝固速度为中等，在10^2-10^4K/s 之间。这种方法可经济地生产大批量粉末(也见本丛书第15卷第2章)。

另一方面，在连续生产厚度为30－80μm 的箔或带时，熔体旋铸法可达到介于10^3和

10^5或10^7K/s 的快速凝固速度。如图5-19所示，金属液注在转速高达3500r/min 的水冷单辊表面或双辊的间隙中。有不同的快速凝固工艺，其冷却速度从10^3K/s－10^7K/s 不等，产品可以是连续的箔、带或丝，也可以是不连续的厚度为10－100μm 的薄片或纤维。

·p. 238·

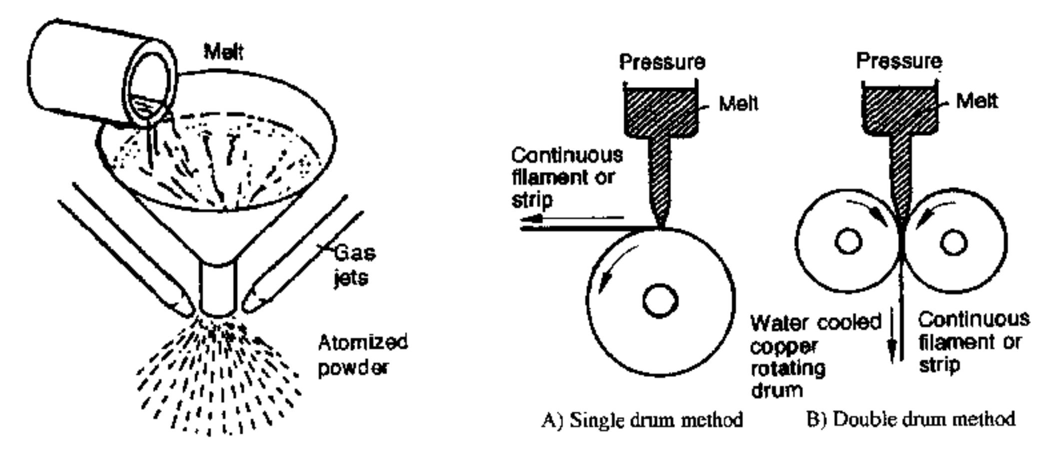


图5-18　惰性气体雾化(Staniek 等，1980)　　图5-19　熔体旋铸法(Staniek 等，1980)

显微组织的主要特征随凝固速度增加而逐渐变化，特征如下：(1) 完全均匀的超细晶粒，其尺寸可减少到0.1μm 甚至更小；(2) 偏析小，枝晶间距也很小；(3) 可达到很高的过饱和度；(4) 生成非平衡组织和新的亚稳相；(5) 形成非晶结构。图5-20从(A)到(D)显示了显微组织随凝固速度的变化。

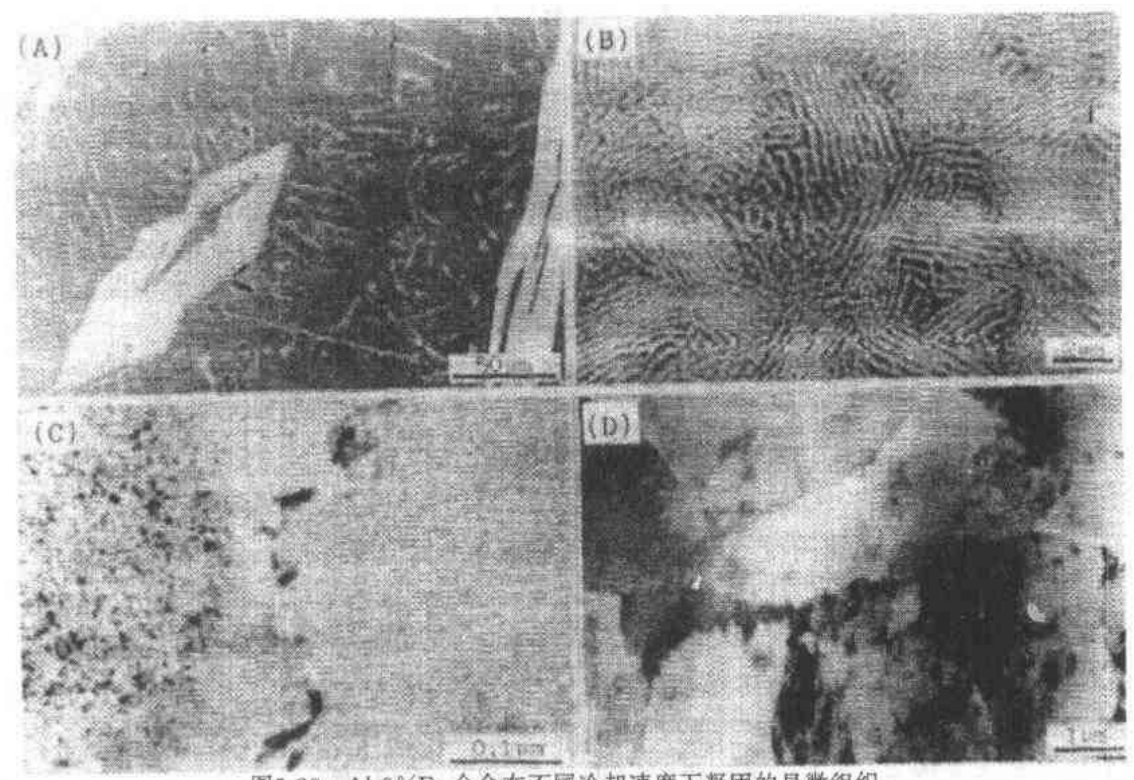


图5-20　Al-8%Fe 合金在不同冷却速度下凝固的显微组织：
(A)缓慢冷却；(B)－(D)冷却速度依次增加

固结快速凝固粉末的最常用方法是热等静压和热挤压。当可以超塑成形时，采用等温锻造可将挤压坯料变形到接近最终形状。固结方法对最终产品性能来说是非常重要的，如果固结不充分，随后便进行热处理，则难以获得快速凝固所独有的组织-性能关系。

•p. 239•

5.3.5.2 机械合金化工艺(MAP)

MAP的目的是从不同粉末的混合物开始，生产一种新粉末。这一过程是通过高能球磨机，如磨碎机(见图5-21)或重力辗压机实现的。最终粉末的所有颗粒都有相同的化学成分和显微组织。MAP是Benjamin在1970年为生产弥散强化超合金而引入的。现在全世界都在用机械合金化开发不能用常规技术生产的新材料(Arzt和Schultz，1989年)。MAP的机理尚未完全弄清。根据Watanabe(1988年)的观点，合金化是在几个阶段通过球和球的碰撞而进行的。

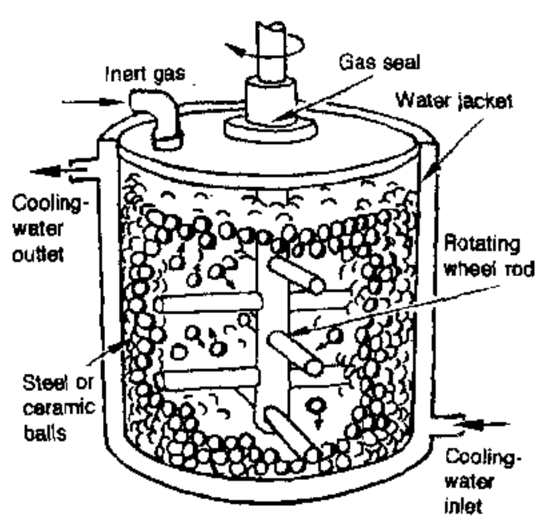


图5-21 高能球磨机示意图
(Staniek等，1980)

第一阶段，各个粒子通过显微锻造变成小薄片，但冷焊还没有发生，如图5-22(a)所示。然后，在第二阶段，已加工硬化的薄片破碎并冷焊成更细小的层状复合体。反复的揉搓导致在颗粒内形成更细小的盘旋状片层，并开始溶解和形成固溶体，如图5-22(b)所示。最后，在第三阶段，片层由于反复的揉搓很快变得更细小和更皱褶，片层间距小于1μm。最终粉末颗粒具有经受极大变形、且包含更细小弥散质点的亚稳结构。随着过程的进一步进行，机械合金化产生包含随机分布的片层和大小约数十个微米的亚结构的等轴颗粒。

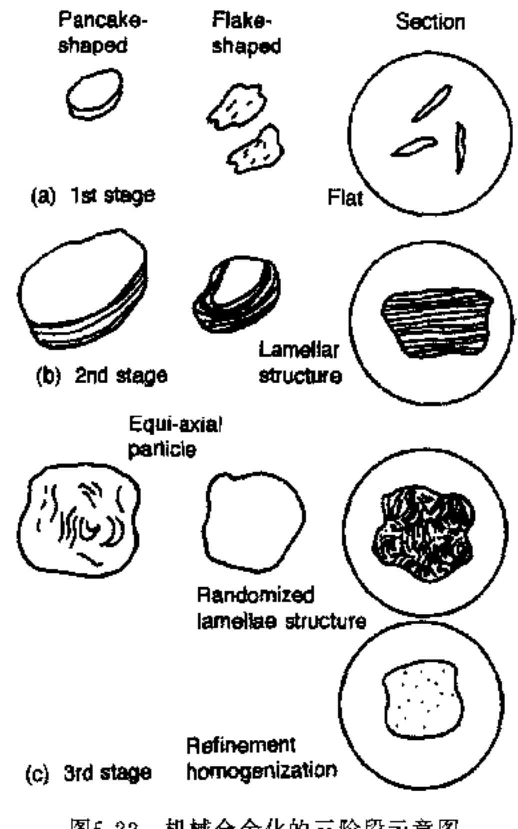


图5-22 机械合金化的三阶段示意图
(Watanabe，1988年)

•p. 240•

对于铝合金，加入某些有机添加剂是有好处的(Holve等人，1968年)，因为在研磨过程中(活性研磨)形成了弥散相(Al_4C_3)。例如，加入可形成碳化物的元素(如Ti)，在基体中有意地形成少量碳化物弥散相。这种细小弥散相的存在对机械合金化加工的材料来说很有好处，可获得比类似成分的快速凝固材料更好的高温性能。

5.4　主要的铝合金系

5.4.1　合金和状态表示法

5.4.1.1　合金牌号

铝材可分为三类，即超纯铝、工业纯铝和铝合金，可生产铸件和变形制品。表5-2列出了美国铝业协会的变形铝合金和铸造铝合金牌号。

表5-2　变形和铸造铝合金牌号

变形合金		铸造合金	
牌号	主要的合金化元素	牌号	主要的合金化元素
1xxx	无	100	无
2xxx	Cu	110—199	Si
3xxx	Mn	200—299	Cu
4xxx	Si	300—399	Mg
5xxx	Mg	400—499	Zn
6xxx	Mg 和 Si	500—599	Mn
7xxx	Zn	600—699	Ni
8xxx	无上列元素	700—799	Sn
9xxx			

每种变形铝合金都用4位数字表示，第1位数字代表主要的合金元素，第2位数字代表对原始合金的调整和对杂质含量的限制，最后两位数字在1xxx 系合金中代表铝的最低百分含量，在2xxx 系到8xxx 系合金中则用于进一步区分不同的合金。对于实验合金，则在4位数字前加“×”。

铸造铝及其合金的牌号系列与变形铝合金相似。第1位数字表明主要合金系，后两位数字用以区分同一合金系中的不同合金。

5.4.1.2　状态名称

为了对力学性能以及获得这些性能所用的方法进行分类，设计了不同的状态。这些状态对应于不可热处理强化合金、加工硬化合金或可热处理强化合金。主要的状态名称如下：

F：加工态，O：退火态，只用于变形产品，H：冷加工应变硬化态，H1：只有冷加工的；H2：冷加工并部分退火的，H3：冷加工并稳定化退火的。第2位数字代表残余硬化，如严重冷加工或完全硬化状态设计为 H18，这相当于原始横截面积大约减小75％。所以第2位数字的2：对应$\frac{1}{4}$硬，4：对应$\frac{1}{2}$硬，6：对应$\frac{3}{4}$硬，8：对应硬，9：对应超硬。

可热处理强化合金采用不同的状态系列，用字母“T”之后带除“0”之外的1位或多位数字代表各种状态，主要的状态名称如下：

·p. 241·

T：热处理，T2，退火态，只用于铸件，T3：固溶处理加冷加工，T4：固溶处理加自然时效，T5：只人工时效，T6：固溶处理加人工时效，T7：固溶处理加稳定化处理，T8：固溶处理加冷加工再加人工时效，T9：固溶处理加人工时效再加冷加工，T10：人工时效加冷加工。

5.4.2　超纯和工业纯铝(1xxx)

这一组包括超纯(SP)铝(高于99.99％)和不同等级的工业纯(CP)铝，工业纯铝中杂

质含量可达1%或含少量添加元素。99.99%铝退火后的 UTS 大约是45MPa，YS 约10MPa，伸长率约为50%。通过不同的应变强化可使不同等级的工业纯铝的强度明显提高。

铁和硅是工业纯铝中的常见杂质，许多研究人员曾对 Al-Fe-Si 系富铝角的相平衡关系进行了广泛研究，图5-23是 Phillips 1959年的研究结果，从图中可看出，Al_3Fe，α(AlFeSi)，β(AlFeSi)和 Si 与 Al 固溶体保持平衡关系。Si 在铝中有较大固溶度，据报道，在850K(577℃)其最大溶解度为1.65wt%，而 Fe 在铝中固溶度很小，如表5-3所示(Nishio 等人，1970)。在 Al-Fe 二元系中，除稳定化合物 Al_3Fe 之外还有几种亚稳 Al-Fe 化合物，即 Al_6Fe，Al_xFe，Al_mFe 和 Al_9Fe，这些相随凝固速度的增加依次结晶出来。在阳极氧化时引起所谓“枞树”状表面花纹的亚稳相 Al_6Fe 和 Al_mFe 在高于500℃(773K)退火时可转化为稳定相 Al_3Fe，从而可消除这种花纹(Kosuge 和 Takada，1979)。

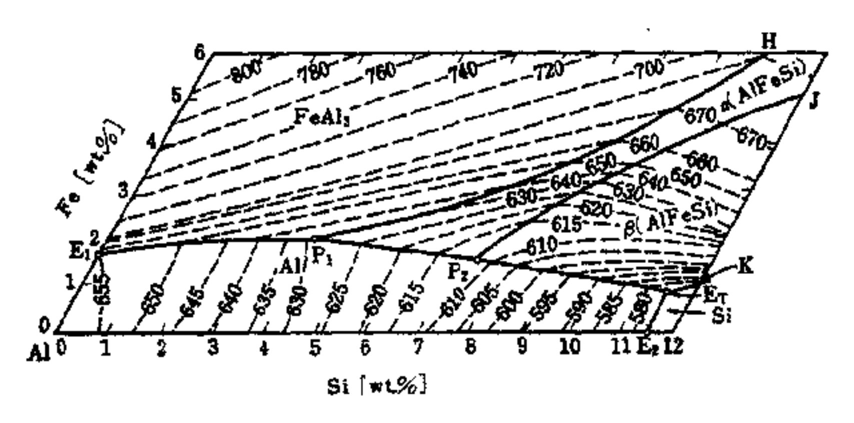


图5-23 Al-Fe-Si 系富 Al 角的液相面(Phillips，1959年)

•p. 242•

5.4.3 Al-Si 合金系

Al-Si 系在577℃(850K)形成成分为12.5wt%Si 的简单共晶，介于含1.65wt%的铝固溶体和纯硅之间。以 Si 为主要合金元素的 Al 合金是最重要的铸造合金，因为这些合金的流动性好，铸造时收缩小，耐腐蚀，焊接性能也很好，易钎焊，热膨胀系数(CTE)低。而且硬的硅粒子赋予合金良好的耐磨性，尽管机械加工时存在困难。

表5-3 铁在铝中的固溶度(wt%)(Nishio 等，1970年)

温度(℃)	比电阻法	效应法
655	0.052	—
640	—	0.051
630	—	0.043
600	0.025	0.033
570	—	0.021
550	0.013	—
538	—	0.017
500	0.006	0.011
450	—	0.005

工业用合金可以是亚共晶、共晶和过共晶合金。最近，过共晶合金获得了广泛应用。由于粗大的硅片很脆，所以含粗大共晶或初晶硅的合金延性差。图5-24(a)是共晶合金正常情况下的微观组织，在熔体中添加钠盐或0.005%—0.15%的金属 Na 或 Sr 进行细化处理或“变质处理”(Pacz，1920年发现的)，可使组织改变。如图5-24(b)所示，只要加入

0.001wt%的变质剂就足以改变显微组织。对于含20wt%或更多Si的过共晶合金，加Na没有明显效果，但加入0.01wt%—0.03wt%的磷或磷盐形成细小的不可溶AlP粒子作为晶核可细化初晶硅。图5-25是Al-20wt%Si合金的显微组织，(a)未处理的，(b)用P处理的(Adachi,1984)。有关变质处理的机制进行了很多研究，其中硅相中的诱生孪晶是一种较好的理论解释(Hellawell,1990)。

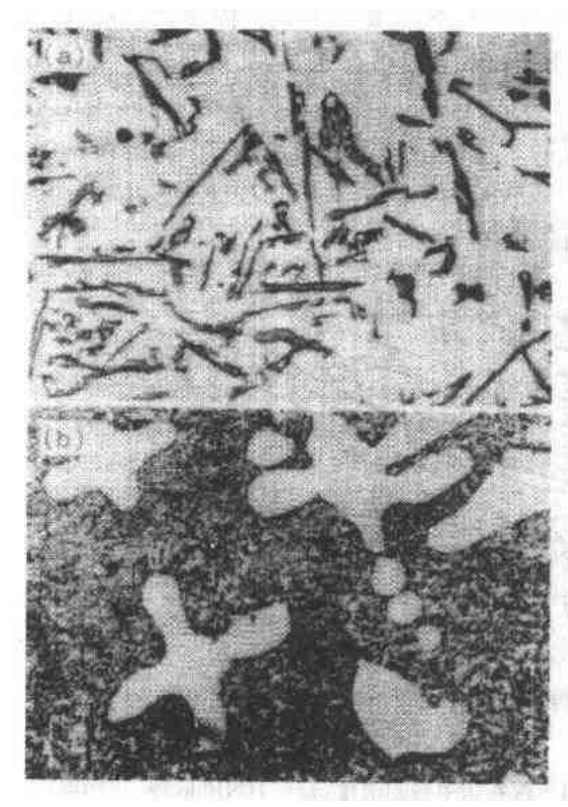


图5-24 Al-12wt%Si共晶合金的金相显微组织(a)未变质；(b)变质处理，×200



图5-25 Al-20wt%Si合金的金相显微组织：(a)未变质；(b)变质处理，×200

5.4.4 Al-Mn-(Mg)合金系(3xxx)

·p.243·

在富铝的Al-Mn二元系中，共晶温度为658.5℃(931.5K)，共晶点成分为1.95wt% Mn，500℃(773K)时锰的固溶度为0.36wt%。和铝固溶体相平衡的金属间化合物的组成相当于Al_6Mn，可从含1.95wt%—4.1wt%Mn的液相中以初晶形式结晶出来。Al_6Mn的成分和在710℃(983K)发生包晶反应并与金属间化合物Al_4Mn相平衡的液相成分是一致的(见图5-26)。在550℃或更低温度退火且快速冷却的合金中只发现了成分接近$Al_{12}Mn$(14.5wt%或7.69at%)的亚稳相，称之为"G"相。

含Mn量达到1.25wt%的Al-Mn二元合金在工业上用作不可热处理强化合金，牌号为3003。进一步添加了大约1.2wt%Mg的合金(3004)在工业上应用更广泛，特别是在前面所述的饮料工业中。由于工业用3004合金含0.4wt%—0.5wt%Fe，而Fe在Al_6Mn中的固溶度特别高，所以3004DC-铸锭含$Al_6(Mn,Fe)$化合物，在较高温退火时，Si也渗入化合物中，从而转变成α-$Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$。

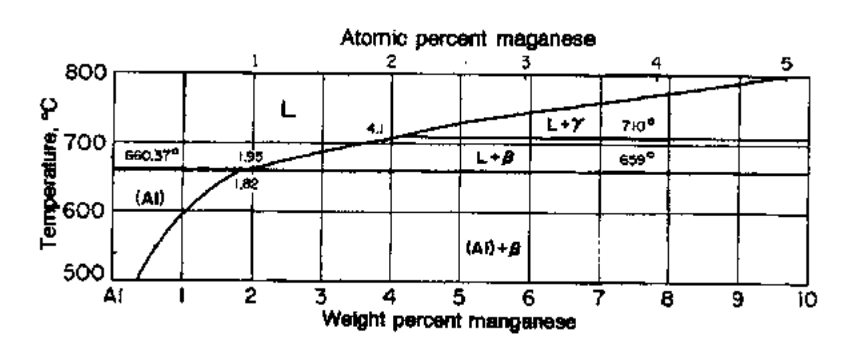


图5-26　二元 Al-Mn 系的富铝角(金属手册,1973年)

存在的细小含 Mn 粒子产生部分弥散强化,所以退火态的3003合金的典型 UTS 为110MPa,并随加工硬化状态的不同而相应增加。3004合金在退火态的 UTS 进一步增加到180MPa,锰的加入同时使再结晶温度提高约50—60℃。

·p. 244·

为了成功地用3004合金薄板生产饮料罐,制耳的控制是至关重要的,因为制耳妨碍饮料罐自动化生产过程的正常进行。为了使饮料罐有足够的强度,必须采用通过高度冷轧变形(大于80%)的薄板。然而,这种高度轧制变形的结果是增加了杯凸实验时沿与轧向成45°的方向产生制耳的倾向,如图5-27所示。如果板材在冷轧前有很强的立方织构,则在冲压时倾向于产生0/90°方向制耳(图5-27b),然后随着冷变形量增加逐渐转变成45°方向制耳,所以有可能在最终板材中获得没有或很少有制耳倾向的平衡织构,如图5-27(c)所示(看本丛书第15卷第10章图10-25)。尽管最近有不少研究,但罐体材料的制耳控制仍有许多实际问题。有一些基本方法可使 H19状态的3004合金的制耳倾向减少。强立方织构的形成与铸锭均匀化以及随后热加工时的再结晶行为紧密相关。3004合金的再结晶过程由以下三个因素控制:固溶体中溶质的数量;粗大粒子[如 $Al_6(Mn,Fe)$]的特征以及退火前在合金中已经析出的细小弥散质点[如 α-$Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$]的大小、密度和分布。上述因素通过以下过程进一步影响制耳行为:(i)在热加工和退火后能形成强立方织构的温度和时间范围内进行均匀化;(ii)通过适当的热加工工序产生多边化位错亚结构使之在退火时能产生强立方织构;(iii)高的退火温度降低溶质过饱和度,以利于立方织构的发展并最终导致 H19薄板中制耳的减小。

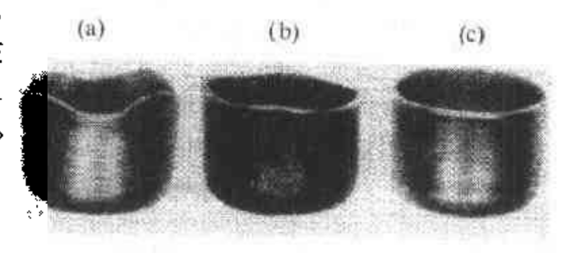


图5-27　显示不同方向制耳的深冲铝杯(a)45°方向;(b)0/90°方向;(c)无制耳(相对于轧向)

5.4.5 Al-Mg 合金系(5xxx)

Al-Mg 二元系是广泛使用的5xxx 系不可热处理强化铝合金(Mg 含量从0.8到略大于5wt%)的基础。在富铝合金中,于451℃发生简单共晶反应,共晶点成分为35.0wt% Mg,共晶反应生成含14.9wt%Mg 的固溶体和化学计量比化合物 Al_2Mg_3(37.3wt%Mg),成分在其限定存在范围(34.8wt%—37.1wt%)之外。虽然镁在铝固溶体中有很大固溶度,但镁含量低于7wt%时,二元合金没有明显的沉淀强化效应。在沉淀过程中观察到 β-

Al_8Mg_5(36wt%Mg)相。

随着镁含量增加，镁的实质性强化增大，特别是加工硬化速率迅速增大。例如5005合金(Al-0.8wt%Mg)在退火条件下，其UTS为125MPa，YS为40MPa，延伸率大于25%。而完全加工硬化的5456合金的UTS为385MPa，YS为300MPa，延伸率为5%。

·p. 245·

必须指出这些合金存在以下二种组织上的不稳定性问题：

(1) 由于β-Al_8Mg_5相有在滑移带和晶界优先沉淀的倾向，所以当Mg含量超过3－4wt%时，在腐蚀环境中有可能发生晶间腐蚀和应力腐蚀。此外，在室温下β相也会缓慢析出，而且当冷加工变形很大或在高于室温加热时，β相的析出速度加快。所以为了提高再结晶温度，在大多数二元合金中都添加少量铬和锰，这些添加元素也因为弥散强化而提高合金拉伸性能。因此仅含2.7wt%Mg，但含0.7wt%Mn和0.12wt%Cr的5054合金的拉伸强度几乎和含4wt%Mg的二元合金相等，而且没有任何热的不稳定性问题。

(2) 加工硬化合金在室温下有可能产生所谓"时效软化"，随着加工硬化速率增大软化量增加，通常用弛豫过程或β相在滑移带优先析出来解释这种时效软化现象。在实际生产中，采用一系列的稳定化状态(H 3)来消除这种影响。

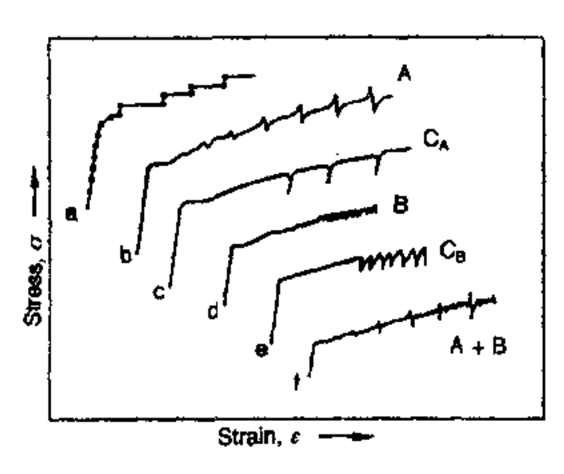


图5-28 与不连续或不规律屈服有关的各种应力-应变曲线示意图(Pink 和 Grinberg，1984)

在Al-Mg合金和其它一些铝合金的拉伸或成形过程中，往往会出现以下所述二种典型拉伸变形条纹(Lüders 带)中的一种，这些条纹与退火或热处理过的固溶体合金的应力-应变曲线上观察到的不连续或不平滑屈服现象有关(见图5-28)。这些应变条纹可分为以下二类(Thomas，1966年，PinK 和 Grinberg，1984年)：

(1) A型或"火焰式"条纹[见图5-29(a)]，一般在少量应变后出现，并对晶粒大小以及晶界上存在的镁敏感。

(2) B型或C_B型条纹，也称之为"平行带"，往往在大量应变后出现，形成与拉伸轴大约成50°的斜带。条纹在拉伸过程中沿拉伸轴上下扩展[如图5-29(b)]并最后在样品夹头处终止。通常在Lüders 带处破坏。用Cottrell理论解释平行带的产生，即位错以某一稳定速度运动时，拖着溶质气团以同样的速度与位错一起运动。存在一个气团被拖住的极限速度。如果位错运动速度超过极限速度时，位错将脱离气团，导致流变应力下降，直至其它溶质原子扩散到位错重新形成气团。这种重复过程可以解释锯齿状流变曲线。在锯齿出现前，拉伸曲线上最初平滑的部分可以这样解释：只有当溶质原子的扩散速度增加到某一临界值时才能使气团和位错运动的速度保持一致，为此需要有一定的应变量以便产生足够的过饱和空位来增加溶质扩散速率。

·p. 246·

Al-Mg合金薄板对Lüders 带形成特别敏感，这是不希望的，因为Lüders 带的产生会使制品表面变得粗糙不平。为了防止拉伸应变条纹的产生，可最后进行轻微塑性变形，如

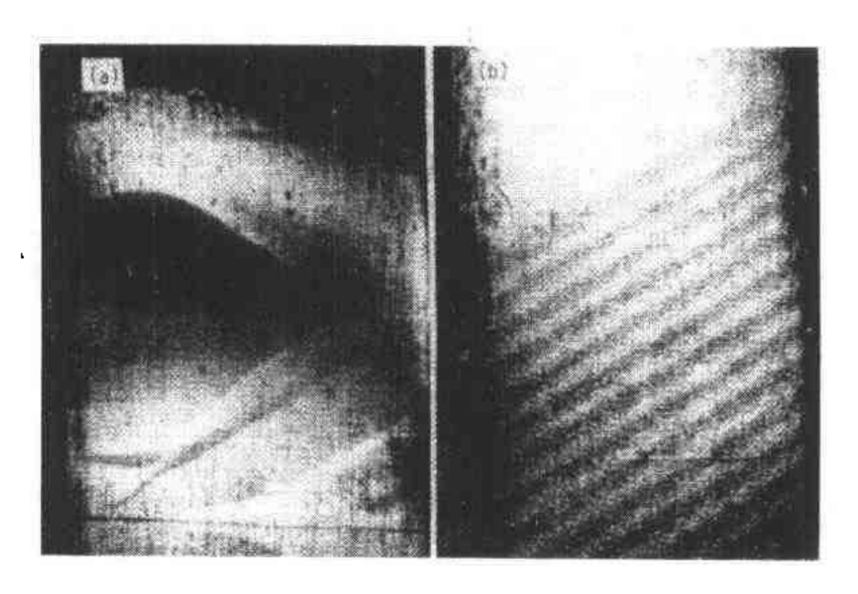


图5-29　拉伸应变条纹(a)A 型或火焰状表面条纹;(b)B 型或平行带状表面条纹(Thomas,1966年,经 Elsevier Sciencl Ltd. 许可)

表面光轧或辊轧校平等从而使位错脱离溶质气团。

与2xxx 系、6xxx 系及7xxx 系合金相比,Al-Mg 合金对焊接开裂不很敏感,因此广泛用于焊接件。例如,5083-0状态的结构板材用来焊接运输(包括贮藏)液化天然气(LNG)的大型压力容器。此外,Al-Mg 合金,特别是用高纯铝制的 Al-Mg 合金能够进行表面光亮处理,因此可用于装饰品和建筑构件。

5.4.6　Al-Cu 和 Al-Cu-Mg 合金系(2xxx)

5.4.6.1　Al-Cu 合金系

尽管直到现在,有关 Al-Cu 系合金的沉淀顺序,特别是 GP 区的形成方面研究比任何其它合金系都要详细,但真正以二元 Al-Cu 系为基的工业合金并不多(Martin,1968)。已经知道,Al-Cu 二元系过饱和固溶体(SSSS)的分解顺序是:

$$(SSSS) \rightarrow GP(1) \rightarrow GP(2) \rightarrow \theta'\text{-}CuAl_2\text{-}\theta\text{-}CuAl_2$$

表5-4和5-5分别列出了一些工业合金的名义化学成分和力学性能。含5.5%Cu 的2011合金由于加入了微量不溶性元素 Pb 和 Bi 而具有良好的机械加工性和切屑形成性。2025合金用作锻件。Cu 含量较高(6.3%)的2219合金有相当高的室温抗拉强度和高温蠕变强度以及良好的低温韧性。

•p. 247•

5.4.6.2　Al-Cu-Mg 合金系

时效硬化现象以及第一个可时效强化合金起源于 Alfred Wilm 于1906年的发现,当时他在生产一种名义化学成分为4.5%Cu,0.5%－1.0%Mg 和0.5%Mn 的"杜拉铝"。杜拉铝的发现是十分偶然和戏剧性的,当时,Wilm 正忙于测试各种 Al-Cu-Mg 合金的性能,目的是想用类似于钢的淬火硬化原理来开发强度更高的铝合金。周末,他的实验助手把用

于硬度试验的未检测淬火样品丢在实验室，到了星期一，他发现在室温下保存了二天的样品的硬度特别高，这种现象现在称之为“自然时效”过程。

表5-4 变形 Al-Cu 和 Al-Cu-Mg 系合金的化学成分

牌号	化学成分(wt%)								
	Cu	Mg	Mn	Cr	Si	Fe	Ti	Zn	其它
2011	5.5				0.4	0.7			0.4Bi,0.4Pb
2025	4.45	0.05	0.8	0.10	0.53	1.0	0.15	0.30	
2219	6.3	0.02	0.6		0.20	0.30	0.06		0.1V,0.17Zr
2014	4.4	0.5	0.8	0.10	0.8	0.7	0.15	0.25	
2017	4.0	0.6	0.7	0.10	0.6	0.7	0.15	0.25	
2024	4.4	1.5	0.6	0.10	0.5	0.5	0.15	0.25	
2036	2.6	0.45	0.25	0.10	0.5	0.5	0.15		
2048	3.3	1.5	0.4		0.15	0.20	0.10		

表5-5 变形 Al-Cu 和 Al-Cu-Mg 系合金的力学性能

牌号和状态	UTS (MPa)	YS (MPa)	伸长率		疲劳强度 (MPa)	E (GPa)
			(薄板)	(棒)		
2011-T3	37.7	29.4		15	12.5	7.2
2011-T8	40.7	30.9		12	12.5	7.2
2014-O	18.6	9.8		18	9.0	7.5
2014-T4	42.6	28.9		20	14.0	7.5
2014-T6	48.0	41.2		13	12.5	7.5
2017-O	18.2	6.9		22	9.0	7.4
2017-T4	42.6	27.4		22	12.5	7.4
2024-O	18.6	7.4	20		9.0	7.5
2024-T3	48.0	34.3	18		14.0	7.5
2024-T4	42.1	32.3	20		14.0	7.5
2024-T361	49.5	39.2	13		12.5	7.5
2219-O	17.2	7.4	18			7.5
2219-T42	35.8	18.6	20			7.5
2219-T62	41.2	28.9	10		10.5	7.5
2219-T81	47.5	39.2	10		10.5	7.5
2036-T4	32.0	16.0	25			

·p.248·

在 Al-Cu 合金中添加 Mg 加速自然时效过程并增强自然时效效果。根据三元平衡的研究已经证明，在三元的富 Al 固相平衡相图中存在五个相，即(Al)，θ-$CuAl_2$，S-Al_2CuMg，Al_6CuMg_4和 Al_3Mg_2。

引起时效硬化的平衡相依 Cu/Mg 比的不同发生如下变化：

$\xleftarrow[CuAl_2]{}$ 8∶1 $\xleftrightarrow[CuAl_2 \quad Al_2CuMg]{}$ 4∶1 $\xleftrightarrow[Al_2CuMg]{}$ 1.5∶1 $\xrightarrow[Al_6CuMg_4]{}$

沉淀顺序分为如下两个过程(Hardy 和 Heal,1954):

(1) (SSSS)→GP(1)→GP(2)→θ'-$CuAl_2$→θ-$CuAl_2$

(2)(SSSS)→GPB(1)→GPB(2)→S′-Al_2CuMg→S-Al_2CuMg

在 Cu/Mg=8的合金中进行第一个过程;而在4<Cu/Mg<8的合金中同时进行第1和第2两个过程;对于1.5<Cu/Mg<4的合金,可建立 Al-S-Al_2CuMg 准平衡关系,具有明显的时效硬化效果。GPB(1)和 GPB(2)相当于含 Mg 和 Cu 的 GP(1)和 GP(2)(Bagaryatski-i,1948年)。由 Cu 和 Mg 原子组成的 GPB 可在{110}基体面上形成。GPB 形成过程的明显加速可能起源于空位和这两种溶质原子之间的复杂交互作用或者 Cu-Mg 原子对的预先形成。共格的 S′-Al_2CuMg 相的沉淀在高温时效硬化中起重要作用(如2024中 T6时效)。

表5-4和5-5分别列出了主要工业 Al-Cu-Mg 合金的化学成分和力学性能。成分略有调整的杜拉铝(2017)仍在使用,主要用作铆钉。已经开发了一些目前广泛用于飞行器结构的合金,2014合金由于 Si 含量较高,在人工时效时可达到较高的强度。此外,2024合金,其 Mg 含量高达1.5%,而 Si 含量减少至杂质水平,在室温时效(T3或 T4)时,硬化效果很显著;若在时效前进行冷加工变形,则在175℃左右也有较高的人工时效硬化效应。

5.4.7 Al-Mg-Si 合金系

Al-Mg-Si 合金广泛用作中强沉淀强化结构铝合金,其原因是形成(Al)-Mg_2Si 伪二元系,并且 Mg_2Si 的固溶度从共晶温度(595℃)时的1.85wt%(1.17%Mg,0.68wt%Si)减少到200℃时的0.09wt%(Phillips,1946年)。当不含 Mn 或 Cr 时,依据 Mg、Si 和 Fe 的比例不同,形成富铁相 Fe_3SiAl_{12}和 $Fe_2Si_2Al_9$或二者的混合物。在工业合金中,根据 Mg_2Si(Mg∶Si=1.73∶1)的化学计量比加入 Mg 和 Si,或使 Si 含量适当过剩(超过形成 Mg_2Si 所需的 Si),因为过量的 Mg 明显减少 Mg_2Si 的固溶度并因此降低沉淀强化效果。

·p. 249·

该系合金的沉淀顺序已被各种技术,特别是 X 射线衍射和透射电镜所确认,具体如下:SSSS→含大量空位的针状 GP 区→内部有序的针状 GP 区→棒状 β'-Mg_2Si 过渡相→板状 β-Mg_2Si 平衡相。GP 区平行于 Al 基体的<100>方向,在针的周围存在共格应变。

常用的工业合金分为三类,其成分如图5-30所示。第一类(6063)合金中的 Si、Mg 含量保持平衡,可形成0.8wt%—1.2wt%的 Mg_2Si。第二类(6061)合金中 Mg、Si 含量大于形成1.4wt%Mg_2Si 所需的这些元素含量。第三类合金(6005)中 Si 的含量超过形成 Mg_2Si 所需的 Si 量,过剩的 Si 可因细化 β'-Mg_2Si 粒子或沉淀 Si 粒子而有利于沉淀强化。

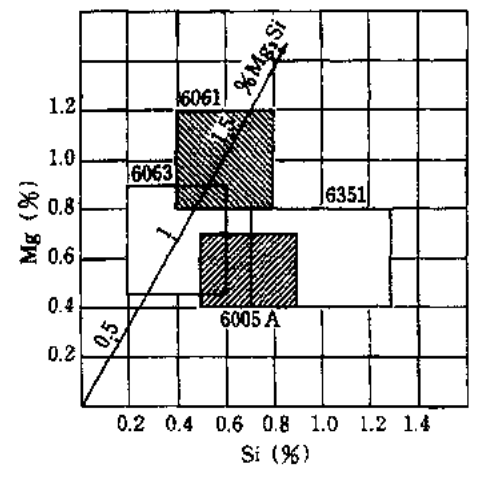


图5-30 典型的 Al-Mg-Si 合金的成分范围

6063合金容易挤压并可直接“挤压淬火”

(Horiuch 和 Kaneko,1976年),因此具有潜在经济价值。在挤压淬火过程中,制品从模子出来时可在挤压力作用下淬火,从而可省掉固溶处理工序。挤压淬火一般采用喷水冷却或压缩空气冷却,随后在160－190℃进行时效以达到合适的抗拉强度。在 T6状态,6063合金的典型抗拉性能是:YS 为215MPa,UTS 为245MPa。

第二类合金的典型代表是6061合金(Al-1.0wt%Mg-0.6wt%Si-0.25wt%Cu),Mg_2Si 的量超过1.6wt%,因此在挤压后通常需进行固溶处理和水淬。因为6061合金的强度高于6063合金,所以该合金可用作一般结构材料。

6005合金是第三类中的典型合金,Si 含量超过形成 Mg_2Si 所需的量,过剩的 Si 能提高合金抗拉强度,但降低延性,引起晶间脆化,脆化原因与 Si 在晶界偏聚有关。加入少量 Mn 或 Cr 能细化晶粒并延缓再结晶从而防止上述有害影响。

Mg_2Si 含量大于0.9wt%的 Al-Mg_2Si 合金,人工时效前在室温停放会导致抗拉性能低于淬火后立即时效的合金性能,但室温停放对 Al-$MgZn_2$合金产生有利影响。图5-31的电镜照片说明推迟人工时效对 Al-1.22wt%Mg_2Si 合金在160℃,24h 时效后的显微组织的影响,其中(a)是没有任何推迟的情况,(b)是在160℃时效之前在20℃停放3天。图5-31(b)显示了粗大的沉淀相,这种粗大沉淀相起源于停放时的自然时效,并使后续人工时效后不能获得最佳的力学性能。

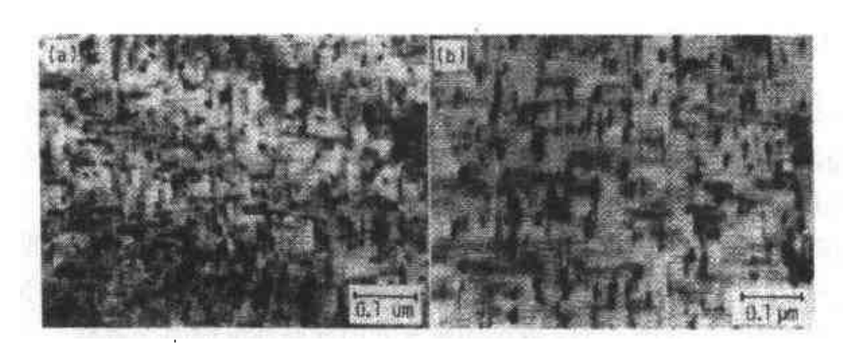


图5-31　显示推迟人工时效对 Al-1.2wt%Mg_2Si 合金影响的 TEM 照片(Pashley 等人,1966年):(a)160℃,24h 时效,无任何推迟、(b)160℃时效前在20℃停留3天

·p. 250·

Pashley 等人(1966)根据室温预时效时形成的团簇的稳定性半定量地解释了两级时效的全面影响。停放时发生团簇化使溶质在固溶体中的过饱和度减小。当温度提高到人工时效温度时,空位和溶质过饱和度进一步下降,形成稳定团簇的临界尺寸增大,结果一些团簇继续长大而另一些则溶解。合金在室温下停留时间越长,人工时效开始时的溶质过饱和度越低,团簇的数量越少,这是室温停放引起粗大沉淀相组织并使力学性能变差的主要原因。加入约0.24wt%的 Cu 能有效地减少室温停放的有害影响,因为 Cu 能降低自然时效的速度。

5.4.8　Al-Zn-Mg-(Cu)合金系(7xxx)

5.4.8.1　沉淀顺序

通过各种实验技术已经证实 Al-Zn-Mg 三元系合金的沉淀顺序(Schmalzried 和 Gerold,1959)是:

$$SSSS \rightarrow GP区 \rightarrow \eta'\text{-}MgZn_2 \rightarrow \eta\text{-}MgZn_2(T\text{-}Al_2Zn_3Mg_3)$$

Al-2.7at%Zn-4at%Mg 合金在室温附近形成的 GP 区为有序的 CuAuI 结构，由富 Zn(200)和富 Mg(200)的原子层交替组成，当温度提高到60～150℃时，形成球状 GP 区并与 Al 基体的(111)面保持共格关系。η'-$MgZn_2$在(111)面上呈六角形板状沉淀，与基体有如下取向关系：$\{0001\}_{\eta'} // \{111\}_{\alpha}, \{10\bar{1}0\}_{\eta'} // \{110\}_{\alpha}$。

关于含 Cu 四元系的分解，有二种不同的观点。一种认为只是 Cu 原子进入 GP 区和 η' 相，而分解过程不发生任何变化。另一种观点认为 Al-Cu-Mg 三元系发生类似于 Al-Zn-Mg 三元系的分解过程：

$$SSSS \rightarrow GPB区 \rightarrow S'(Al_2Cu\text{-}Mg) \rightarrow S$$

但是，在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中，除了时效温度高于175℃时观察到 S′相之外，在实际时效处理时只确认有 η' 和 η 相。

·p.251·

5.4.8.2 双级时效

与 Al-Mg-Si 合金相反，Al-Zn-Mg 合金在室温停放后会导致在人工时效温度下形成更细小的沉淀组织。Lorimer 和 Nicholson(1966年)根据透射电镜实验结果推断，Al-Zn-Mg 合金的时效行为按温度范围分为三类：

(i) 合金在高于 GP 区固溶线温度(如对 Al-5.9wt%Zn-2.9wt%Mg 合金，高于155℃)淬火时效，由于在热处理时没有发现 GP 区，缺少后续沉淀所需的核心，结果沉淀出粗大沉淀相并且主要在位错上形核。

(ii) 合金在低于 GP 区固溶线温度(如上例合金低于155℃)淬火并时效，GP 区能不断地形成并长大到能转变为沉淀相的尺寸大小。这种转变在晶界区发生得相当缓慢，因为晶界区空位浓度较低，但由于时效总是在低于 GP 区固溶线温度下进行，所以沉淀的结果，在晶界没有 PFZ 形成，只形成很小[～300Å(30nm)]的溶质贫乏区。

(iii) 合金淬火至低于 GP 区固溶线温度并在高于 GP 区固溶线温度时效(如上例合金淬火到室温并在180℃时效)，这是最常见的情形，最终的沉淀相分布和 PFZ 的宽度由低于155℃下的形核处理控制，形核处理温度决定 GP 区的尺寸分布，长时间的形核处理使沉淀物细小弥散，PFZ 变窄。

以下的实验结果可以解释双级时效产生的显微组织。如果合金经短时间停放后在180℃进行时效将产生宽的 PFZ，如图5-32(a)所示。随后如果将合金在低于 GP 区固溶线温度停放进行进一步"形核处理"，然后再在180℃重新时效，则会在原先的 PFZ 内析出细小的沉淀相，如图5-32(b)所示。Embury 和 Nicholson(1965年)对这一现象的简单解释如下：第一次保温处理后，在 PFZ 内形成的 GP 区太小以致不能作为180℃时效时的形核区而溶解；然而溶质原子在进一步低温处理时重新形成 GP 区并可长大到足够的尺寸，使之能在180℃第二次时效时作为沉淀的核心。

·p.252·

Al-Zn-Mg-Cu 系合金，也就是7xxx 系合金在160－170℃时效时，析出 η' 相，使应力腐蚀抗力明显地增加，但抗拉性能显著下降。为此，采用双级时效，即 T73状态通过从预先存在的 GP 区形核，可获得更加弥散分布的细小 η' 相。

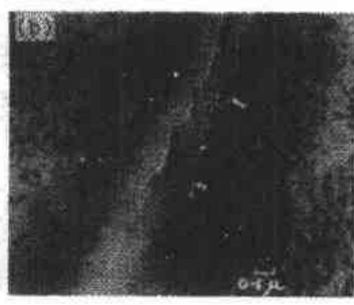



图5-32 Al-5.9%Zn-2.9%Mg 合金淬火(-95℃)并时效的 TEM 照片(Lorimer 等人,1966年,经 Elsevier Science Ltd. 许可):(a) 淬火后180℃时效3h;(b) 180℃,2h 时效,然后在20℃停放192h,再在180℃时效2h

5.4.8.3 形变热处理(TMT)

TMT 是塑性变形和热处理的组合,与传统方法处理的材料相比,可在不降低强度的情况下提高7xxx 系合金的塑性、韧性和抗应力腐蚀性,特别是提高短横方向的这些性能。有二种 TMT 方法,即中间形变热处理(ITMT)和最终形变热处理(FTMT)。

传统加工材料的横向性能较差,与晶粒大小、晶粒被拉长以及晶界上存在第二相粒子等有关。中间形变热处理的目的在于通过加工过程中的中间再结晶来减少原始铸造组织的影响,如图5-33所示。

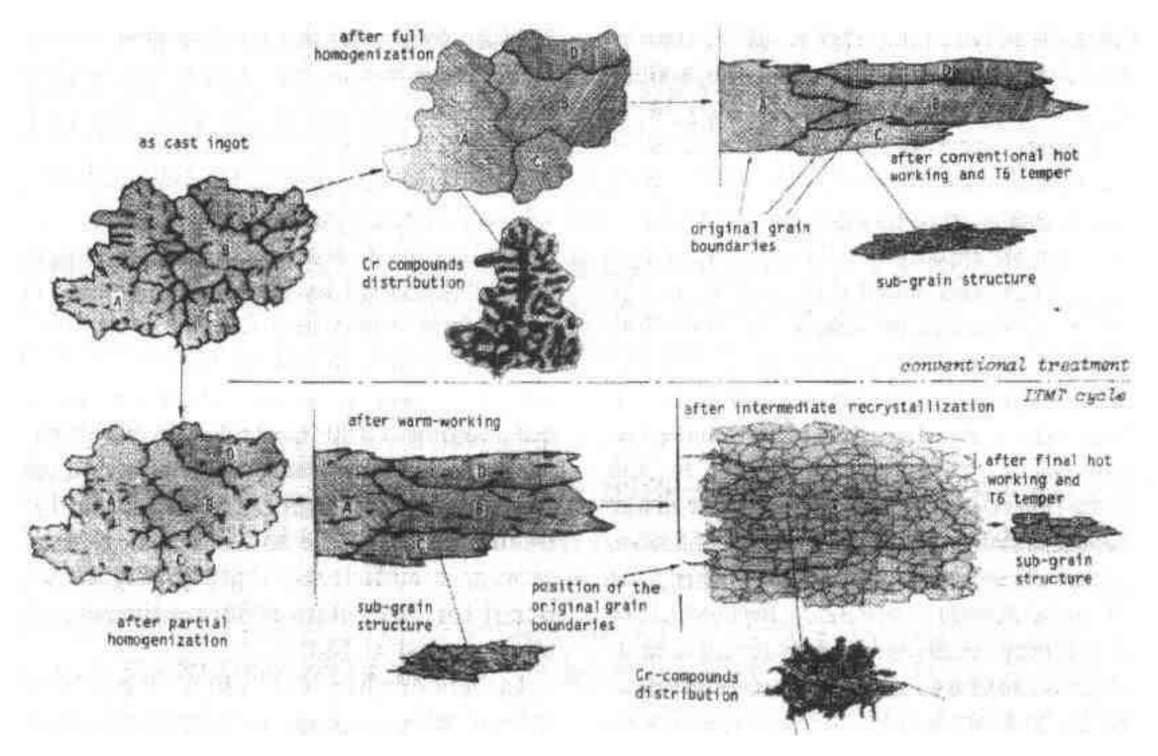


图5-33 7075铸锭按传统方法处理(上部)和按 ITMT 方法处理(底部)时,显微组织转变示意图(DiRusso 等,1974)

FTMT 的目的在于利用塑性变形产生的位错与时效硬化过程发生有益的交互作用，从而使生产的材料具有比传统时效材料更好的性能。
·p. 253·

中间形变热处理(ITMT)

ITMT 可分为二类：ISML(Istituo Sperimentale dei Metalli Leggeri)-ITMT(DiRusso 等人，1974年)和 FA(Frankford Arsenal)-ITMT(Waldman 等人，1974)，前者主要用于4mm 厚的薄板，而后者主要用于25mm 厚的厚板。

(i) ISML-ITMT：(a) 部分均匀化并在较低温度(260－330℃)加工变形70%－80%，使大部分 Cr 保留在过饱和固溶体中；(b) 再结晶，从过饱和固溶体中析出细小弥散的 E ($Al_{18}Mg_3Cr_2$)相阻止晶界迁移；(c)均匀化；(d) 传统的热加工获得细小的等轴晶组织。

(ii) FA-ITMT：(a) Cr 作为 E 相粒子析出的完全均匀化；(b) 缓慢冷却使 Zn，Mg 和 Cu 以粗大粒子析出；(c) 在低温加工并均匀化以获得细小、等轴的晶粒组织。

最终形变热处理(FTMT)

7075合金的最佳 FTMT 条件如下：(a) 在465—470℃固溶处理；(b) 在室温水中淬火；(c) 自然时效2－3天；(d) 在105℃第1次人工时效6h；(e) 塑性变形；(f)根据预变形程度大小在105－120℃时效不同时间。上述工序之所以能产生令人满意的强化效果是由于位错亚结构和均匀密集分布的细小 η' 相沉淀粒于之间相互作用的结果。表5-6比较了用传统工艺和 ITMT 工艺生产的7075合金厚板(1in 厚)在 L(长向)方向和 LT(长横向)方向的拉伸性能。

表5-6 用传统工艺和 ITMT 工艺生产的7075合金厚板(2.5×10^{-2}m)
在 L 方向(LT 方向)的抗拉性能比较

处理	YS(0.2%) (MPa)	UTS (MPa)	ε[2in(5×10^{-2}m)] (%)	RA (%)	K (MPa·$m^{1/2}$)
(a) T6 状态					
(1) 常规的	526(502)	587(568)	10(9.5)	14－17(14－16)	28.1(22.6)
(2) FA-ITMT	507(509)	574(572)	18(19.0)	29.8(35.1)	30.9(27.9)
(3) ISML-ITMT	514(508)	576(573)	17.5(18.2)	29.4(29.6)	30.4(33.8)
(b) T73 状态					
(1) 常规的	457(445)	528(516)	12(10.5)	29(20.0)	34.7(31.0)
(2) FA-ITMT	468(458)	528(518)	16.5(16.0)	48.5(45.1)	51.3[a](44.4)[a]
(3) ISML-ITMT	454(450)	520(513)	16.5(14.5)	50.0(38.4)	51.6[a](43.5)[a]
(c) FTMT 处理					
(1) FA-ITMT	574(561)	607(603)	13.7(12.2)	37.4(34.6)	24.9(22.9)
(2) ISML-ITMT	608(573)	630(614)	13.2(11.2)	28.2(25.2)	27.9(22.6)

a. K_Q(ASTM E-399).

•p. 254•

5.4.8.4 工业 Al-Zn-Mg-(Cu)合金

该系合金可分为二类，一类是中强合金，Zn，Mg 含量低，不含 Cu 或只含少量 Cu，优点是容易焊接；另一类是高强合金，Zn，Mg 含量高并含 Cu。二类合金的化学成分如表5-7所示。

(i) 可焊 Al-Zn-Mg 合金在室温能够明显地时效硬化，而且从高温冷却时对冷却速度不太敏感。这些特征非常适合焊接过程，因此在焊接后强度会大幅度恢复而无需进一步热处理。

尽管 Zn+Mg 含量增加可提高抗拉强度，但对于可焊合金，Zn+Mg 含量应小于6%，这样才会有令人满意的抗应力腐蚀性能。为了改善应力腐蚀性能，需加入少量(0.1%—0.3%)的一种或几种过渡族元素，如 Cr，Mn 和 Zn 等。这些元素能在制造和热处理过程中控制晶粒组织，同时 Zr 的添加还能改善焊接性能。为了减少焊接时的热裂倾向和提高使用时的耐蚀性，应控制 Cu 含量低于0.3%。关于热处理，缓慢的淬火速率，如从固溶处理温度空冷可减少残余应力和微观组织中的电极电位差，从而提高抗应力腐蚀性能。另一种方法是按如上所述的 T73状态进行人工时效。表5-7和表5-8分别给出了不同合金(7003和7N01)的成分和力学性能。

(ii) 高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金是所有铝合金中时效硬化反应最大的合金，因而倍受关注。但由于这类合金对应力腐蚀很敏感，所以正如5.2.3.5节中所述，这个问题一直是不断研究的重要课题。

为了提高抗应力腐蚀能力，从合金成分和热处理二方面进行了研究。7075合金的成分已经为大家熟知，7178-T6在压应力下使用，7079-T6则适合做大锻件。

单级时效即 T6状态(时效温度在120—135℃之间)沉淀出 GP 区，产生很高的时效硬化效果，但同时招致相当高的应力腐蚀敏感性。因此，为了防止应力腐蚀断裂，通常采用双级时效，即 T73处理。此外，为了增加7xxx 系合金的抗剥落腐蚀能力，现在采用另一种双级时效，即 T76处理(4h/121℃+18h/163℃)。关于 RRA 热处理，在5.2.3.5节已详细论述。各种高强铝合金的成分和力学性能分别列在表5-7和表5-8中。

•p. 255•

表5-7 变形 Al-Zn-Mg-(Cu)合金的化学成分

牌号	化学成分(wt%)									
	Zn	Mg	Cu	Si	Fe	Cr	Mn	Zr	Ti	Al
7003	5.8	0.8	0.20	0.30	0.35	0.20	0.30	0.15	0.20	剩余部分
7010	6.2	2.5	1.8	0.10	0.15	0.05	0.30	0.14	Ni 0.05	剩余部分
7050	6.2	2.3	2.3	0.12	0.15	0.04	0.10	0.12	0.06	剩余部分
7075	5.6	2.5	1.6	0.40	0.50	0.20	0.30	(Ti+Zr):0.25		剩余部分
7175	5.6	2.5	1.6	0.15	0.20	0.20	0.10	—	0.10	剩余部分
7475	5.7	2.3	1.6	0.40	0.50	0.22	0.06	—	0.06	剩余部分
7079	4.3	3.3	0.6	0.30	0.40	0.20	0.20	—	0.10	剩余部分
7N01	4.3	1.5	0.2	0.30	0.35	0.30	0.45	0.25	0.20 V0.10	剩余部分

表5-8　变形 Al-Zn-Mg-(Cu)合金的力学性能

牌号	状态	UTS (MPa)	YS (MPa)	伸长率 (%)	疲劳强度 (MPa)	E (GPa)
7003	T5	32.7	26.5	15	13.0	7.4
7010	T73651	53.1	45.9	11	—	7.4
7050	T73651	53.1	46.9	13	—	7.3
7075	O	23.0	10.7	17	—	7.3
7075	T6,T651	59.7	52.6	11	16.3	7.4
7075	T73,T73651	52.6	45.4	13	16.3	7.4
7175	T736	54.6	47.4	11	16.3	7.4
7475	T6,T651	57.7	51.5	12	—	7.4
7475	T76,T7651	54.6	48.0	12	—	7.3
7475	T73,T7351	52.6	45.4	14	21.9	7.3
7079	O	23.5	10.7	17	—	7.3
7079	T6,T651	56.1	49.0	14	16.3	7.4
7N01	T4	37.2	23.0	16	—	7.4
7N01	T5	35.7	30.6	15	13.2	7.4
7N01	T6	37.8	30.6	15	13.2	7.4

5.4.9　Al-Li 合金系

含锂的铝合金被认为是很有潜力的结构材料，特别是在航空航天方面。在铝合金中每加入1wt%的 Li 可使密度减少大约3%，弹性模量大约增加6%。

20世纪50年代 Alcoa 的研究者们开发了高强 Al-Li-Cu 合金2020(Al-1.1Li-4.5Cu-0.2Cd-0.5Mn)。但该合金在最大强度状态使用时延性和断裂韧性差，由于这些限制以及生产上的问题在1969年中止了该合金的工业应用(Balmuth 和 Schmidt，1980)。

从1973年起，燃料价格的快速上涨加速了节省燃料的飞行器的开发，同时也促进了能够减轻飞行器重量的先进 Al-Li 合金的研制。另一方面由于有关断裂机制的基础研究的进步以及改善 Al-Li 合金塑性的良好愿望导致控制合金的微观组织。广泛的研究导致开发了三种有代表性的 Al-Li 合金，这些合金已在铝业协会注册，表5-9和表5-10列出了这些合金的化学成分和力学性能。

表5-9　Al-Li-Cu-(Mg)合金的化学成分

牌号	化学成分(wt%)					
	Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si
2090	2.25	2.75	<0.25	0.12	<0.12	<0.10
8090	2.40	1.35	1.10	0.12	<0.15	<0.10
8091	2.60	1.90	0.85	0.12	<0.30	<0.20

表5-10 Al-Li-Cu-(Mg)合金的力学性能

牌号	状态	UTS (MPa)	YS (MPa)	伸长率 (%)	K (GPa/m^2)	E (GPa)	密度 (g/cm^3)	被取代的合金
2090	T8	569	530	7.9	42.5	78.6	2.59	7075-T6X
8090	T8	476	400	9.0	45.6	78.6	2.55	2024-T3X
8091	T8	560	520	4.0	28.0	—	2.55	7075-T6X

·p.256·

5.4.9.1 沉淀顺序

Al-Li-Cu 系合金(如2020,2090等)的沉淀顺序如下(Tamura 等人,1970年;Suzuki 等人,1981,1982年):

$$
\text{SSSS}\begin{cases}\rightarrow \delta'\text{-}Al_3Li \rightarrow \delta\text{-}Al_3Li \\ \rightarrow GP(1) \rightarrow GP(2) \rightarrow \theta'\text{-}CuAl_2 \rightarrow \theta\text{-}CuAl_2 \\ \rightarrow T_1'(Al_2CuLi) \rightarrow T_1(Al_2CuLi)\end{cases}
$$

沉淀相依 Li/Cu 比而改变。Cu 的沉淀与 Li 无关,按 Al-Cu 二元系中的沉淀顺序沉淀。Li 以 δ'-Al_3Li,Ti(Al_2CuLi)以及 δ-Al_3Li 和 T_1相的形式沉淀。

Al-Li-Cu-Mg-(Zr)系(如8090)的沉淀顺序很复杂,至今未完全弄清。各种时效硬化相都可能沉淀,包括 Al-Li 二元系中的 δ'-Al_3Li,和 δ-Al_3Li 以及 S'(Al_2CuMg),T_1(Al_2CuLi)和亚稳或平衡相 α'-Al_3Zr。

5.4.9.2 沉淀组织和断裂韧性

Al-Li-Cu 和 Al-Li-Cu-Mg 合金中添加少量 Zr 以及采用适当的形变热处理可获得有利于改善断裂韧性的微观组织。Zr 作为 α'-Al_3Zr 相共格、均匀地沉淀,可控制晶粒尺寸和形状。而且 α'-Al_3Zr 能为 δ'-Al_3Li 提供形核位置,所以 δ'-Al_3Li 往往围绕 α'-Al_3Zr 沉淀,形成复合析出物,α'-Al_3Zr 则是在均匀化和热加工过程中沉淀出来的。这种复合析出物不容易被运动位错剪切,因此可分散滑移带从而提高塑性和断裂韧性(Gayle 和 Vander Sander,1984年)。

·p.257·

含 Cu 的工业 Al-Li 合金中有两种沉淀相,δ'-Al_3Li 和 T_1(Al_2CuLi)相。图5-34说明 Al-Li-Cu 合金在时效前经过百分之几的预拉伸后显微组织发生重大变化(Lee 和 Frazer,1988年)。由10%的预拉伸在基体中引入的位错成为 T_1相的形核位置从而使晶内沉淀出的 T_1相非常细小且分布均匀(见图5-34b),而没有预拉伸时,粗大的 T_1相主要在亚晶界沉淀(见图5-34a)。这种预拉伸处理对提高工业 Al-Li 合金的强度和韧性有重要作用。最近有报道说少量 Sn,Cd 和 In(0.14%—0.18%)对 Al-Li-Cu 合金中形成细小均匀分布的 T_1相有很好的影响(Blackburn 和 Starke,1987年)。Grimes(1990年)最近所作的有关 Al-Li-X 合金的冶金评述是很有价值的。

5.4.10 铝粉末冶金产品

粉末冶金(P/M)包括细颗粒的生产、加工和固结,以便生产密实材料。图5-35提供了

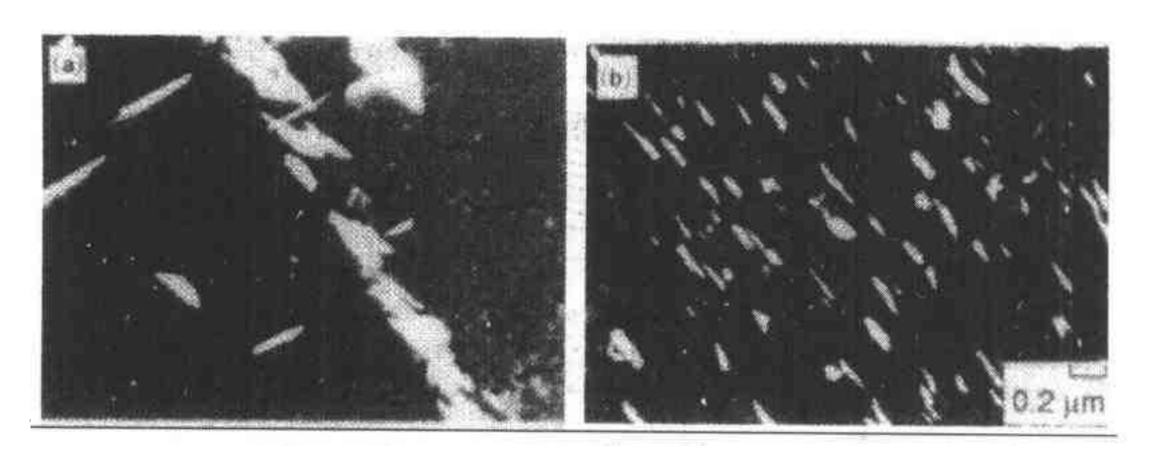


图5-34 预拉伸对 Al-Li-Cu 合金中 T_1相分布的影响：(a)无拉伸；(b)有预拉伸
(Lee 和 Frazier，1988年，经 Elsevievscience Ltd. 许可)

粉末冶金生产铝合金的图解说明(Staniek 等人，1981年)。(也见本丛书第15卷第4章)。铝的快速凝固(RS)和机械合金化(MA)过程(5.3.5.1和5.3.5.2节)与传统铸锭冶金相比，能改善材料的力学性能和耐腐蚀性能。P/M 法获得的微细组织导致许多力学性能的改善，如室温和高温强度，韧性，疲劳裂纹扩展抗力以及应力腐蚀抗力等。

5.4.10.1 快速凝固

快速凝固由于抑制平衡冷却反应而改善显微组织，使最终产品具有较小的晶粒尺寸和组分粒子尺寸，增加合金强化并使细小金属间化合物粒子弥散分布。快速凝固制备的粉末还要采用不同方法除气和固结(Savage 和 Froes，1984年)。

在高温(通常在真空下)进行的粉末除气，是通过物理吸附水的蒸发以及氢化物从表面氧化层中分解而除去 H_2O 和 H_2的。在300℃以下，蒸发或分解水蒸气是主要除气方法。在较高温度，水蒸气和 Al，Mg 反应生成 MgO 和 Al_2O_3，释放出 H_2。事实上，7091合金粉末压坯中的氢含量在520℃除气后可减少到～1ppm 左右。

•p. 258•

除气之后，粉末压坯在真空下热压至可能达到的最大密度。由于表面氧化物膜粘附牢固，等静压，如 HIP(热等静压)过程不能使之充分破碎，所以热压坯还必须进行热加工。

5.4.10.2 由快速凝固(RS)生产的粉末冶金(P/M)合金

主要按以下三类开发合金：(i)高的室温强度和高的耐蚀性；(ii)低密度和高模量；(iii)提高高温强度(Froes 和 Pickens，1984年)。

•p. 259•

(i) 7091和7090合金属 Al-Zn-Mg-Cu 系合金，其化学成分和铸锭冶金(I/M)的7175合金相近，但分别含有0.4%Co 和1.45%Co(7090合金的 Zn 含量也高一些)。钴形成弥散分布的 Co_2Al_9或$(Co,Fe)_2Al_9$粒子，可细化晶粒并提高应力腐蚀抗力，其机制已在5.2.3.5节论述。例如，7090-T7E71合金的室温纵向 UTS 为637MPa，YS 为595MPa，延伸率为10%。

(ii) 尽管 AL-Li 合金还没有完全商业化，但以 Al-Li-Cu-Mg-Zr 为基的合金现在是最

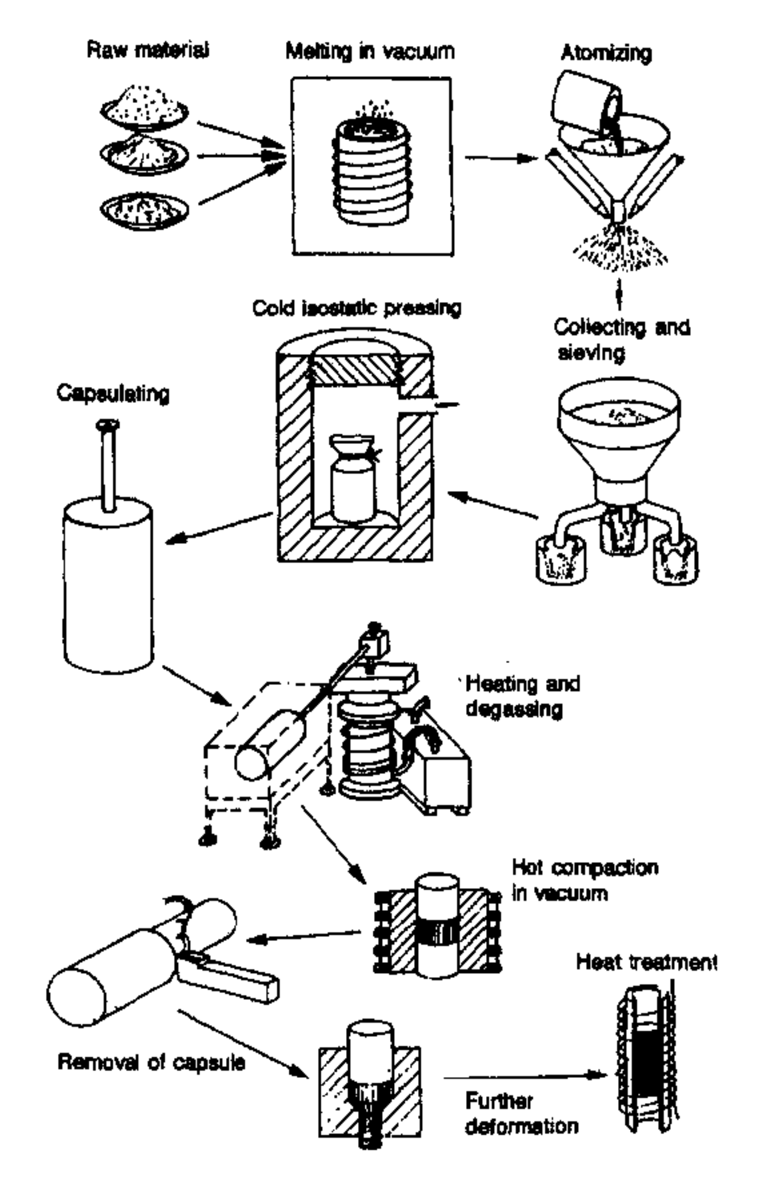


图5-35　粉末冶金法生产铝合金的图解表示(Staniek 等人,1980年)

有吸引力的。较早期的一种 SiC 晶须增强 Al-Li 基实验合金的弹性模量为170GPa,UTS 为1170MPa,是高强 I/M 合金的二倍以上。

(iii) 据报道,一些以 Al-Fe 为基的快速凝固合金,如 Al-8Fe-4Ce(Alcoa)和 Al-8Fe-2Mo(Pratt 和 Whitney)合金有优良的高温强度。

5.4.10.3　机械合金化铝合金

对铝而言,来自过程控制剂(PCA)中的碳溶入加工过的铝粉中并与铝反应形成非常细小的碳化物。这些碳化物以及因初始粉末颗粒表面膜破碎而产生的细小氧化物呈弥散分布,能稳定亚晶尺寸。因此,部分或全部的强化效果来自被氧化物和碳化物稳定的超细晶粒,而不象传统方法生产的合金那样单靠沉淀反应或冷加工。

例如,成分为 Al-4%Mg-0.4%O-1.1%C 的机械合金化粉末(MAP)合金 AL-9052的

室温力学性能为：YS380MPa，UTS450MPa，E76GPa，K_{IC}44MPa $\sqrt{m}$，延伸率13%。该合金用于海军工程，有很好的耐蚀性，在海洋性气氛中的重量损失为0.009mm/年，在3.5% NaCl 溶液中交替浸泡时重量损失为0.01mm/年，SCC 阈值为380MPa。另一个例子是 Al-12.5%Ti 机械合金化(MA)合金，含有直径约20—250nm 的细小 Al_3Ti 粒子，具有十分稳定的超细晶粒结构。其 E 值为104GPa，比传统铝合金大50%以上，同时密度增加4%，具有良好延性和很高的高温强度，即在220℃强度为220MPa，450℃时强度为150MPa。

5.4.11 铝基复合材料

5.4.11.1 铝金属基复合材料(MMCs)的成熟性和固有特性

复合材料可以定义为由二种或二种以上化学性质不同的单体材料组合而成的第三种材料，其性能与单体材料相比有许多独特之处。复合材料的主要优点是力学和物理性能能满足特定的需要，这一点往往是单体材料不能实现的。例如，假定纤维和基体之间的界面效应很弱，那么，多根纤维同轴排列的复合材料的杨氏模量(E_c)将由混合定则(ROM)来描述：

·p.260·

$$E_c = E_f V_f + E_m(1 - V_f) \tag{5-5}$$

E_f和 E_m分别为纤维和基体的杨氏模量，V_f为纤维体积分数。许多研究者发展了描述连续或非连续纤维强化复合材料强度的 ROM，对于同轴排列的连续纤维增强复合材料，作为一级近似，常采用以下简单的 ROM：

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma'_m(1 - V_f) \tag{5-6}$$

σ_c和 σ_f为复合材料和纤维的抗拉强度，σ'_m 是纤维在极限抗拉应变时的基体应力。然而实际上以上 ROM 的表示式必须进行适当修正。

复合材料可分为三类，即 PMCs(聚合物基复合材料)，MMCs(金属基复合材料)和 CMCs(陶瓷基复合材料)(Guruganus 等人，1988年)。(也可参看本丛书第13卷的3.4.5章，Clyne 和 Withers 在1993年的专著中全面介绍了 MMCs 的所有内容)。每种复合材料都有各自的特点，在扩大复合材料应用方面的主要问题是每种材料的特性和价格水平。

20世纪60年代首先开发的 PMCs 是最成熟的复合材料，与另外两种复合材料相比，它有较好的结构性能，容易制造且成本相对较低。PMCs 的主要优点是刚度和强度大、密度较低以及热膨胀系数、电导率和热导率都很低。主要缺点是高温强度较低，对湿度敏感，同时在空间漏气。

CMCs 是最近开发的复合材料系。其主要优点是刚度和强度高(甚至在高温下)、密度小、耐磨性好。此外，与单一陶瓷相比，CMCs 的断裂韧性、冲击韧性以及耐热性能有所改进。

MMCs 的研制成熟程度介于 PMCs 和 CMCs 之间。生产 MMCs 的工艺主要取决于增强体的类型和基体合金的选择。现阶段每种工艺的发展取决于生产过程本身，但有少数几种 MMCs 已相当成熟，可考虑用于航空、汽车和休闲物品。MMCs 的优点是比强度和比刚度高、高温性能好、更耐疲劳和更耐磨，同时阻尼性能好、热膨胀系数低。此外，和其它复合材料一样，MMCs 的主要特点是能组合特定的力学和物理性能以满足产品的需要。

5.4.11.2 各种金属基复合材料(MMCs)的加工和特性

·p.261·

MMCs 包括一大类材料，可以分为三组：连续纤维增强、晶须或短纤维增强以及颗粒增强金属基复合材料。

MMCs 的增强材料可分为四类：晶须，短纤维，长纤维和颗粒。增强材料通常为陶瓷(氧化物、碳化物和氮化物)，由于原子间结合力很强，无论在室温还是高温，这类材料的强度/重量比以及刚度/重量比都有良好匹配。晶须、短纤维和长纤维的典型性能如表5-11所示。

表5-11 增强体的典型性能

晶须

种类	生产者	直径 (μm)	长度 (μm)	比重 (g/cm³)	抗拉强度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)
β-SiC	Tokai 碳	0.1—1.0	50-200	3.19	3-14	400-700
α-Si_3N_4	Tateho 化学制品	0.1—0.6	20-200	3.18	14	380
石墨	Nikkiso	0.1—1.0	10-200	2.25	7-21	700-800
K_2·$6TiO_2$	Otsuka 化学制品	0.2—0.5	10—20	<3.3	>7	>270

短纤维

种类	生产者	化学成分	直径 (μm)	比重 (g/cm³)	抗拉强度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)
氧化铝	Nichiasu	$Al_2O_3$95% SiO_2 5%	3	3.6	1.1	
氧化铝/氧化硅	Isolite	$Al_2O_3$47.3% $SiO_2$52.3%	2.8	2.6	1.3	120
氧化锆	Shinagawa	$ZrO_2$95% CaO 4%	5	5.8	1.5	

长纤维

种类			生产者	细丝数目	直径 (μm)	密度 (g/cm³)	抗拉强度 (GPa)	扬氏模量 (GPa)
CVD fiber	B/W		AVCO(USA)	1	100	2.57	3.4	390
	SiC/C		AVCO(USA)	1	140	3.0	3.4	420
多根	Al_2O_3	$Al_2O_3$85%	Sumitomo	1000	17	3.25	1.8	210
细丝		SiO_2 15%	化学品					
	SiC	SiC	碳	500	10—15	2.55	2.4—2.9	180—200
	C	PAN	Toray	6000	7	1.76	3.5	230
			Toray	3000	6.5	1.81	2.7	390
		树脂	化学制品	1000—12 000		2.0	1.9	200
				1000—12 000		2.1	>2.9	690

·p. 262·

尽管钛和镁，有时还有超合金和金属间化合物因其独特的力学和物理性能在结构及非结构应用方面都有吸引力而用作基体，但是最常用的基体材料还是铝。

复合材料的加工制造方法有很多种。特定的加工方法对复合材料的性能和成本会产生很大影响。为了以最低的成本生产高性能的复合材料，克服了许多生产方法上的困难。现在有5种方法已达到工业生产水平：(a)液态金属浸渗；(b)扩散连接以及等离子溅射单层薄带的扩散连接(见图5-36)；(c)挤压铸造；(d)粉末冶金法，如图5-37所示(Guruganus等，1988)。

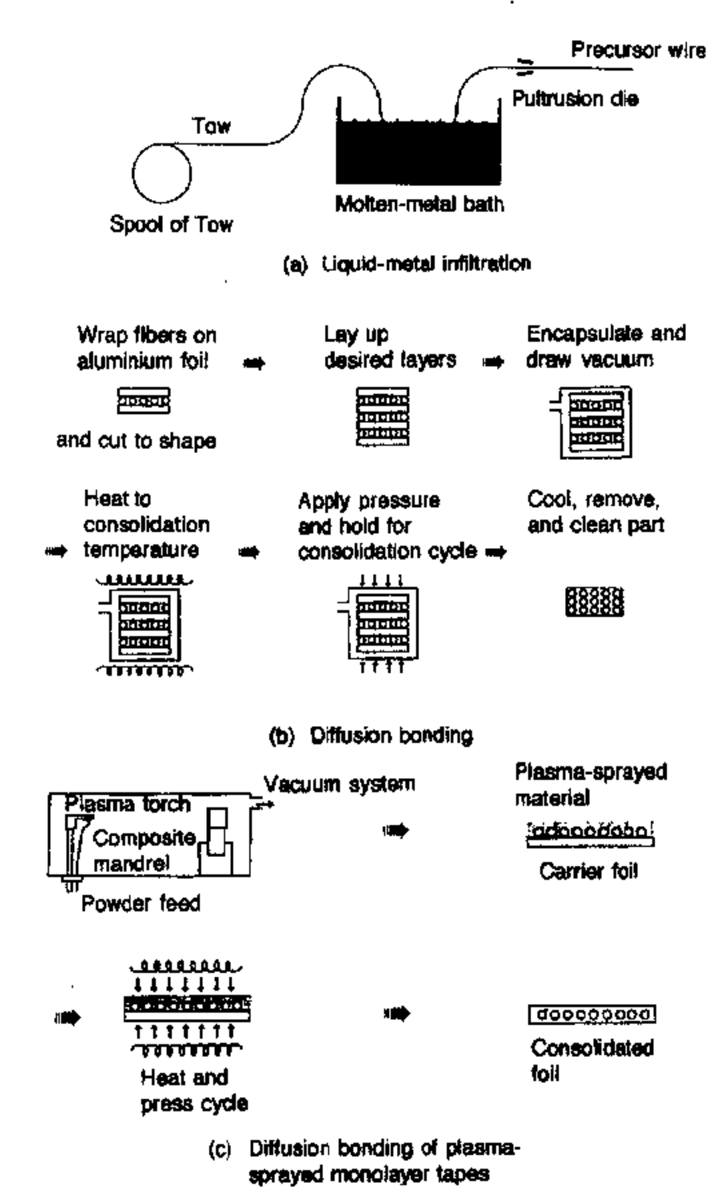


图5-36 MMCs-Ⅰ的制造方法示意图(Guruganus 等人，1988年)

·p. 263·

5.4.11.3 连续纤维增强铝基复合材料

最广泛采用的生产方法是上面讲到的(a)、(b)和(c)。有多种适合铝合金(如6061，

2014，5456和7075等）的连续纤维，即硼化物、碳化硅、氧化铝和石墨（见表5-11）。用化学气相沉积（CVD）法制造的比较厚的B和SiC单比纤维适合生产可靠性高的复合材料。从二种原始材料，即聚丙烯腈（PAN）和沥青可生产石墨多丝连续纤维。根据石墨化的等级不同，纤维的强度，弹性模量和价格会不同，并影响复合材料的总成本。还有用有机化合物高温分解来生产日本SiC多丝纤维的。

铝复合材料有优良的综合性能，如高的比强度、比刚度和较低的热膨胀系数、高热导率以及良好的耐磨性能。6061铝合金复合材料的离轴比刚度高于聚醚醚酮（PEEK）基复合材料。例如，根据日本未来工业相关基础技术研究开发计划研制的MMCs的长向抗拉性能，按照比强度－比刚度以及抗拉强度－温度之间的依存关系描绘在图5-38中（Sakamoto，1991）。

5.4.11.4 晶须或短纤维增强铝基复合材料

·p. 264·

SiC晶须或氧化铝基短纤维，如ICI的SAFFIL纤维的研制开发以及用挤压铸造法生产的由这些晶须或短纤维增强的铝基复合材料在工业上得到了广泛应用，特别是在以高温性能、热疲劳、耐磨性和低成本为重要判据的汽车工业上更是如此。

·p. 265·

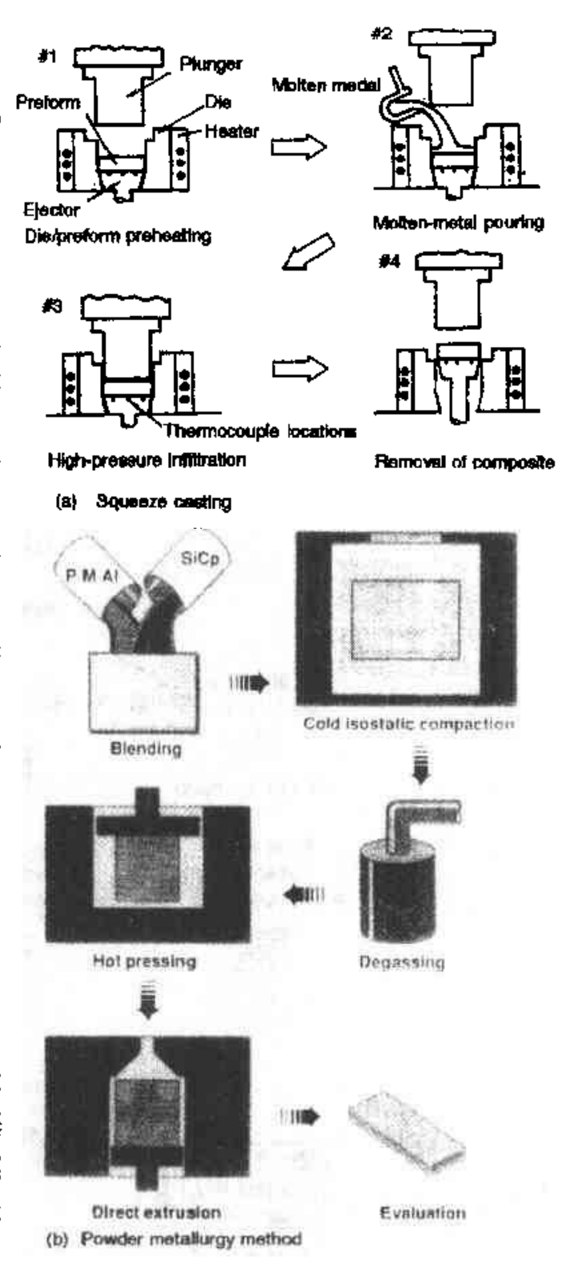


图5-37 MMCs-Ⅱ的制造方法示意图（Guruganus等，1988）

使晶须或短纤维与基体结合的另一种重要技术是粉末冶金工艺，将增强材料与用RS或MA法生产的粉末混合在一起。然后将这种混合物用不同的方法固结成坯。粉末冶金法的主要优点是采用这种先进的工艺能够改善基体的性能。

采用挤压铸造法和粉末冶金法生产的复合材料的性能和成本是不同的，因此应根据需要考虑选择哪种方法。例如，对于飞机结构件，需要耐损伤的材料，因此性能比成本更重要。而对于汽车和一般工业应用，对材料性能的要求不同于飞机结构应用，常常对成本更敏感。

必须强调的是这两种技术的附加优点是使最终产品大体上具有各向同性的性能，对

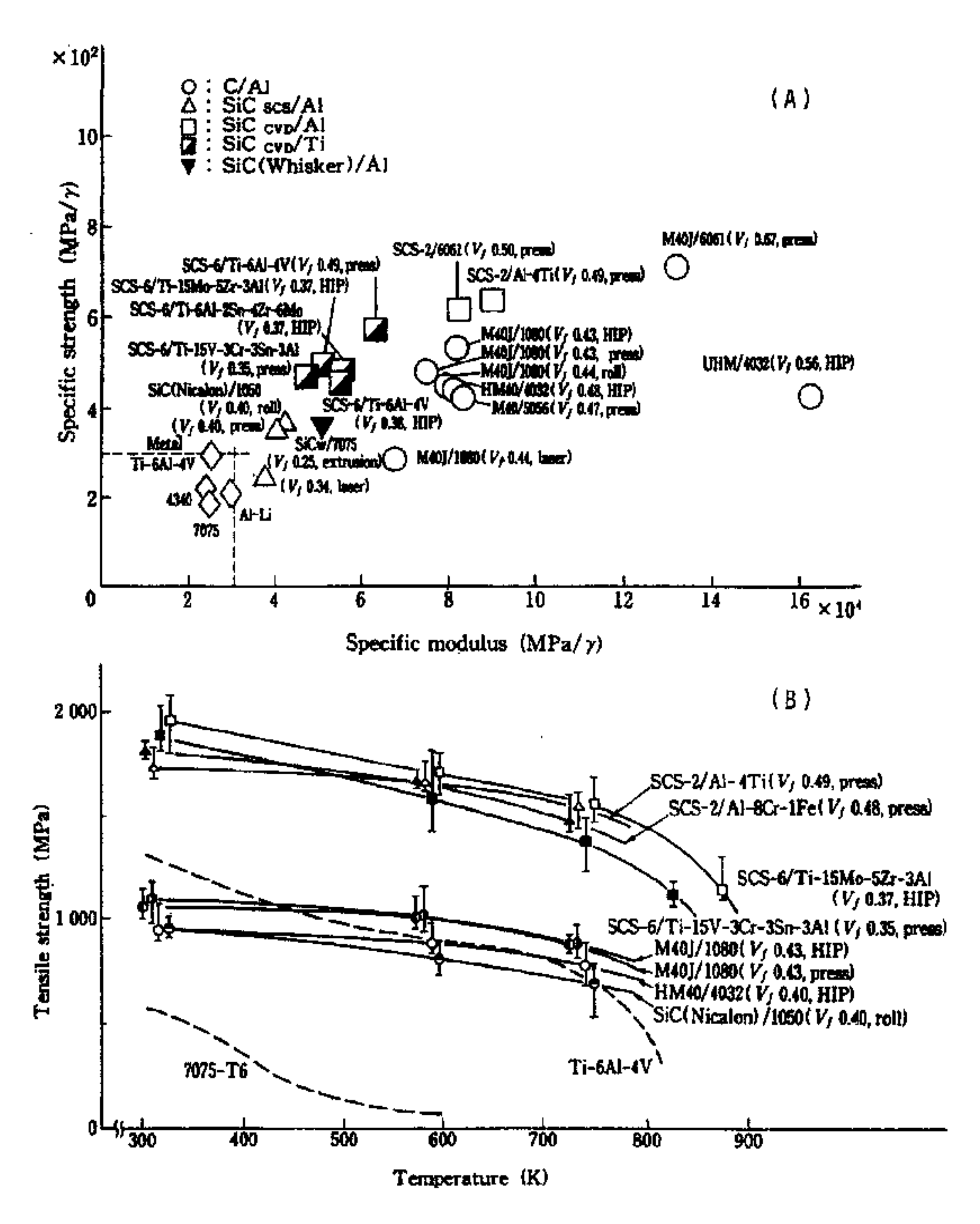


图5-38 根据日本未来工业相关基础技术研究开发计划研制的 MMCs 的性能

(A)比强度－比模量;(B)抗拉强度与温度的关系(Sakamoto,1991年)

于连续的单向增强复合材料来说,各向同性是不可能的。可以用传统的加工方法,如挤压、热锻和超塑成形等进一步加工由这两种方法生产的坯料。

最成功的应用实例是用 MMCs 增强外壁环形沟槽的柴油机活塞,如图5-39所示。采用挤压铸造法可将铝合金熔体渗透到预成形的增强纤维中去,纤维可以是 SAFFIL-Al_2O_3(晶态的)或 Kaowool-Al_2O_3(非晶的)。目前这种活塞的产量是每个月400 000套,作为金属

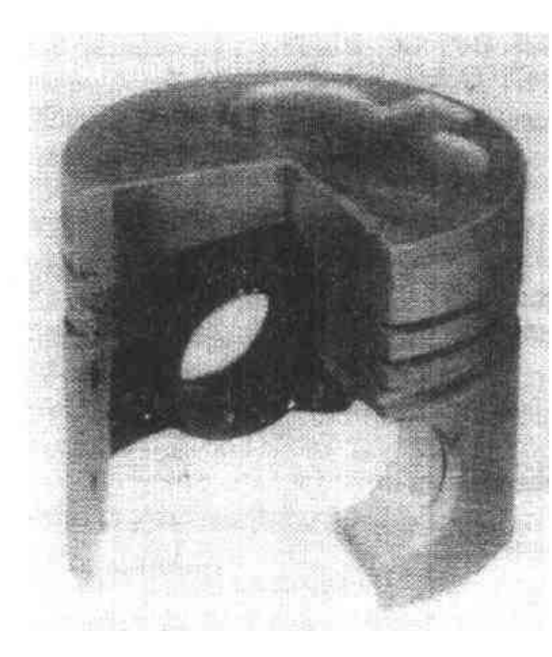


图5-39 由 Toyota 开发的 MMCs 增强活塞 (Kaneko,1991年)

基复合材料部件,其产量之大在世界其它地方还从未有过(Kaneko,1991年)。

5.4.11.5 颗粒增强铝基复合材料

·p.266·

颗粒增强复合材料已经在工业上应用了多年,因为采用传统的或稍加改进的制造方法,如铸造和各种热加工方法便可大量生产这种复合材料。把增强粒子加到金属熔体或半固态金属中,随后将这种粘稠的熔体浇到模子中便可得到复合材料的坯料。近来,Dural铝复合材料公司采用专利铸锭冶金法生产出了含20vol.%的廉价 SiC 粒子的 Al-Si 合金基复合材料 Duralcan。Duralcan 复合材料的比刚度比钢、钛和其它金属高45%,比强度比铝高50%,耐磨性高10%。这种复合材料的潜在优势在于能用简单、低成本的方式生产近净成形部件,并且是高速大批量地生产复杂形状的复合材料部件(Duralcan USA,1991年)

5.4.11.6 铝金属基复合材料(MMCs)的应用

自从 MMCs 的性能得到明显改进以来,MMCs 已在汽车、休闲物品以及航空、航天和其它工业领域得到了广泛应用(Murakami,1991年)。

和航空航天应用相比,汽车工业对成本更敏感。因此,尽管粉末冶金技术路线很受重视,但很明显,采用廉价的搅拌铸造或挤压铸造技术生产的颗粒或短纤维增强的复合材料更有前途。为了生产更轻便、更安静、更节省燃料的发动机,用铝基复合材料生产一些标准零部件,如活塞、连杆、活塞梢、汽缸衬套、阀门等是非常有效的。MMCs 可以获得的独特性能包括:强度、刚度高,耐磨性好,热膨胀系数低以及高的比热导率等。目前,MMCs 作为汽车部件最成功的应用是柴油发动机活塞顶部和环状沟槽的选择性增强(用短纤维),这一点前面已经提到。

MMCs 在航空航天方面的潜在市场很大(Charles,1990;Frazier 等,1989;Wadsworth 和 Froes,1989),最近的市场调查估计到2000年美国市场将超过200亿美元。传统的航空材料几乎已到了极限,因此未来航空发动机的很大部分都可能用 MMCs 制造。MMCs 将用于航天工业的各个方面,如航天发动机、导弹弹体、宇宙飞船、制导武器等。众所周知,航天飞机机体结构由硼纤维增强铝管制成,与铝合金相比减重44%,此外,由于导热率较低,由此降低了隔热要求。目前,用碳纤维增强的铝合金的桁架结构引起了广泛兴趣,原因是石墨纤维增强的铝合金的热膨胀系数几乎为零。

MMCs 也用于各种休闲用品和运动器材,如做钓鱼竿、网球拍、高尔夫球头等,类似于纤维增强的塑料。

5.4.12 铝基金属玻璃和铝基纳米复合材料

·p.267·

自从1959年首次用快速凝固法制备出金属玻璃以来，人们一直在研究金属玻璃。最重要的金属玻璃是铁基的，现在已大量用于变压器芯片。另一些则是利用金属玻璃的耐蚀性、电催化性能和其它性能(看第9卷第9章，特别是9.6节金属玻璃的处理及用途)。尽管金属玻璃可以是非常坚固强硬的，但直到目前仍未认真尝试利用这一特征。

由于近来铝基玻璃(其中一些含 Al 超过90at%)的开发，这种情况可能会发生变化。如同 Cahn(1989)所述，在日本、法国和美国各自发现了这类玻璃。从1981年起，日本的一个充满活力的开发计划确立了一系列以 Al-ETM-LTM 和 Al-TM-Ln 为基的金属玻璃，其中 TM 代表过渡族金属(ETM 为前过渡族金属，LTM 为后过渡族金属)，Ln 代表镧系金属。例如 $Al_{70}Ni_{20}Zr_{10}$，$Al_{90}Fe_5Ce_5$和 $Al_{89}Ni_{17}Y_4$，此外还有许多包含 Ni，Co，Fe，Y，La，Ce 等的其它三元和四元化合物(Inoue 和 Masumoto，1990；He 等人，1988)。这些金属玻璃的弹性模量虽然相当低，但屈服应力却可高于1000MPa。这些金属玻璃可以制成薄带或丝(后者是淬火到循环水中)。最近还发现，成分适当时，通过淬火可产生部分纳米晶，这种材料比金属纯玻璃强度更高，刚性更大。因此，Kim 等人(1991)研究了一系列不同成分的 $Al_{88}Y_2Ni_{10-x}M_x$ 化合物，其中 M 代表 Mn，Fe 或 Co，同时发现直到2at%Mn，5at%Fe 或7at%Co，金属玻璃基体内纳米复合物都是有延性的。纳米晶的体积分数为25%的一些纳米复合材料的屈服应力高达1550MPa。这些优良的性能取决于直径为几个纳米的微小晶粒的存在；金属的纯玻璃晶化产生了粗大晶体，结果材料变脆。He 及其合作者在美国还发现，在一些三元的纯玻璃中，通过延性玻璃的塑性变形可产生局部纳米晶，这可能是另一种制备高强材料的方法，期待这些令人感兴趣的材料能很快获得应用。

5.5 铝的主要应用领域

表5-12列出了铝材的主要应用领域，这些应用主要是由其优良的固有特性以及前面已讲过的易于制造高性能的产品等优点决定的。在下面的章节中将简要介绍主要的应用(参看 Brindenbauch，1989；Hawkins，1986；Nishi，1992)。

·p.268·

表5-12 铝材的主要应用领域

卓越的固有特性	在加工和制造过程中的优点	主要的应用领域
轻	低熔点	饮料容器和包装
高比强度和模量(由沉淀能实现的卓越性能)	易熔化和铸造	建筑材料
高电和热导率	机械加工性好能应用通用的变形技术	航空和航天工业 地面运输工业：汽车和火车车厢
好的腐蚀特性	适合于通用的连接技术	电气和电子学材料
无磁性，无毒性，热中子可穿透的	适合于先进的加工技术	热交换器其它应用

5.5.1 包装和饮料罐

铝箔和薄板在包装和饮料罐上的应用不断增加。由于铝的优良加工特性，可用冲压、拉伸、粘结和螺线卷绕等方法制造各种容器。尽管不可热处理强化的 Al-Fe、Al-Mn 和 Al-Mg 合金也可通过不同程度的加工硬化作为较高强度的材料使用，但工业纯铝主要以箔材或薄板的形式应用。以下简要介绍铝在包装行业的三种用途。

5.5.1.1 软包装

软包装定义为用箔材或薄板等软材料制作容器。铝箔是厚度小于100μm 的薄板，铝箔有许多优良性能，如在水蒸气和气体中渗透性低，无味，无色，无毒，卫生，防光，易反射，导热性好，不燃烧，折叠性能好，在水、油、油脂及有机溶剂中耐腐蚀。

用于包装的铝箔合金牌号有1100，1145，3003和5052，状态从 O 到 H19.

5.5.1.2 饮料罐

现在，铝薄板的最大市场是饮料罐行业。特别是在美国和日本，随着成本下降，铝饮料罐的用量持续增长。在现代饮料罐生产厂中生产率的提高给人留下很深印象，例如，在大型工厂中，350ml 罐体的生产速度已达到每分钟2000个，罐体的厚度从1979年时的0.132mm 减少到1990年时的0.103mm，重量相应地从15.5g 减少到11.6g，如图5-40所示(Kawashima，1992)。由于减薄壁厚和减轻重量的需要，因此对于用来生产饮料罐的铝合金(如3004，5182)的质量要求越来越严格。所以合金化学成分和热处理以及熔炼实践等都获得了有效改进。同时旧饮料罐的回收对铝饮料罐工业来说更加迫切，因为回收意味着为生产新罐薄板提供重要来源。旧饮料罐回收量已大量增加，如在1990年，美国旧饮料罐的回收量已增加到62%，日本则增加到42%。

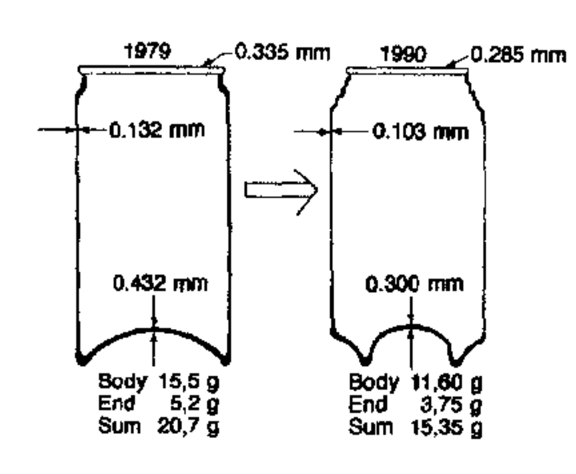


图5-40 从1979年到1990年，铝合金制饮料罐罐体和罐底厚度及重量的变化(Kawashima，1992)

·p. 269·

5.5.1.3 密封瓶盖和软管

铝制密封瓶盖用1100，3003和3004合金制造，采用 H14和 H34状态，近来对5052合金则采用 H19状态。

软管是用99.5%－99.7%的工业纯铝的冲压废料生产的，主要市场是牙膏、药膏、化妆品、剃须膏、胶粘剂和绘画颜料等行业。

5.5.2 建筑应用

许多年来，建筑工业一直是铝的最重要应用领域之一。挤压的窗户框架、用作护墙板的薄板和铸造的栅栏是大型建筑和私人房屋用的标准非结构件。建筑师和设计师都喜欢用铝，因为铝很轻，易于制造和成形，精度高，装饰性好，耐腐蚀。

对于挤压材料，主要采用挤压性能良好的6000系合金。良好的挤压性能源于合适的Mg/Si比，锭坯的均匀化处理以及挤压后立即冷却的速率。通过单级时效可提高挤压材料的抗拉性能。

作为外观材料，阳极化处理可增加外表美观性，前题是材料具有光滑一致的表面质量。为此要求薄板产品的化学成分和显微组织均匀一致。外表应用的铝合金是1050和1100系列的工业纯铝以及5005系列合金，这些合金在阳极化处理后有良好性能且与6063挤压件协调一致。彩色阳极化材料由于日晒不掉色，因此非常适合外观建筑应用。添加1%或更多Fe的Al-Fe-Si合金在硫酸浴中阳极化处理后有带浅蓝的深灰色。

5.5.3 地面运输工业

5.5.3.1 汽车应用

铝的最突出优点是重量轻、强度高、耐腐蚀、精整性好以及易于保存。因此铝非常适合设计更安全、更清洁的汽车而不致因各种结构部件和发动机引起重量增加太多。而且随着要求减少有害气体排放的环境压力的不断增大以及达到所有汽车材料最大限度地回收和石油的战略重要性提高，看来铝的吸引力是很明显的，因为铝的应用导致汽车重量减轻，反过来又导致节省大量燃料，此外就回收的成本而言，重熔时能耗低又是一个明显优点。目前，铝在汽车发动机上的用量大于汽车车体和底盘上的用量。

·p. 270·

研制了许多用作车身板的变形铝合金，主要是稍许改进的2000，5000和6000系合金。由于这些合金的VTS为30kgf/mm^2(1kgf/mm^2=9.81MPa)以及延伸率为30%而被称之为“30-30”合金。在这一领域，发动机罩、行李舱门和挡板是目标部件。由于铝的弹性模量只有钢的三分之一，因此为了弥补额外的弹性挠曲，在设计上需要做很大改进。迫切需要进一步开发高强度、高成形性和高加工性的材料。

由于压铸设计的有效性，铝合金汽缸体在价格上可与灰口铸铁件竞争。与铸铁相比，铝合金由于重量轻和热导率高这两个因素而更具吸引力，热导率高使系统中冷却剂用量大大减少。

在欧洲和美国，汽车散热器主要是用铝制造的；但在日本，由于存在跌价的铜散热器生产设备以及成本和腐蚀问题而妨碍了铝在这一领域的应用。然而由于耐蚀性的改善，现在铝制热交换器的开发获得了很大成功。为了扩大铝散热器所占的份额，不仅期待着新材料的开发，而且还包括钎焊和其它加工、制造技术的革新。

铝轮毂由于其功能和外观良好而得到普遍应用。客车轮毂采用的合金是A356(Al-7%Si-0.35%Mg)-T6，硬模铸造，所选择的任何合金都必须有足够的韧性以便防止不小心驾驶引起的服役断裂。

近来,铝基复合材料由于更高的比强度和模量受到很大重视,对于往复式部件,如活塞、活塞环、阀装置、连杆等采用铝基复合材料是十分有利的,这一点已在5.5.4节中讲述。

虽然工程特性和经济性最终决定是否采用铝,但铝在商业汽车中的应用主要取决于制造成本。为了开拓铝在汽车工业中的市场,铝和竞争材料的相对成本和实用性必须相近,以此减少对现行设计带来的冲击。对于客车活塞,采用高硅(12%)沉淀硬化合金,高含量硅减少了热膨胀系数并改善了对活塞环的耐磨性。

5.5.3.2 火车车厢

日本开发的焊接性能优良、焊后具有良好自然时效硬化性的 Al-Zn-Mg 合金7N01(7004)用于生产火车车厢支撑梁。此外,有良好焊接性能、易挤压、耐腐蚀的6N01合金的开发,使得采用挤压空心截面的型材制造地板结构件成为可能。

5.5.4 航空和航天工业

·p. 271·

铝作为商业和军用飞机的主要结构材料已有近70年的历史,传统高强变形铝合金在航空、航天工业中仍然起重要作用。然而,高效能的空间技术需要新型铝合金材料,不仅是飞机骨架和发动机,而且导弹和空间站都需要新的铝材。近来,由于采用不同的生产技术,包括铸锭冶金、粉末冶金、快速凝固、机械合金化和复合技术等,铝合金材料取得了很大进展。

目前,铝的应用包括飞机骨架、起落架、轮子、往复式发动机和涡轮发动机部件、螺旋桨、装置部件和内部装饰物等。铝的这些用途是因为重量轻、比强度高和可焊性好,对于发动机应用,导热性也是重要的性能。

用于飞机骨架的传统高强合金是德国发明的一种 Al-Cu-Mg 合金(杜拉铝),美国进一步发展成2017-T4合金,该合金的屈服强度为27kgf/mm^2,主要作薄板和厚板使用。其次是强度更高的2024-T3合金,屈服强度为35kgf/mm^2,主要用作包铝板。2014-T6合金由于显著的人工时效硬化能力面用于锻件。最后在1943年引入了屈服强度为49kgf/mm^{2}的 Al-Zn-Mg-Cu 合金7075－T6,从那时起,大多数飞机结构件都采用这种合金。

成千上万的轻型飞机装有在线往复式四缸和六缸空冷发动机,其曲柄轴箱采用355型合金(Al-5%Si-1.25%Cu-0.5%Mg)铸造而成,汽缸头则用142-T7型合金。未来的超音速和特超音速飞机、导弹和空间站系统需要比现有铝合金更轻、更耐高温的材料。下面将简要论述先进铝合金材料的发展。

Al-Li 合金2020-T6,在1957年曾用作飞机骨架,但由于断裂韧性差,其发展很快被搁置。近来,由于排除了发展障碍,研究工作重新活跃起来。在5.4.9节已描述了 Li 含量可达2.5wt%,Cu 含量1wt%－3wt%,Mg 含量0－1.5wt%,Zr 含量0.2wt%的 Al-Li 合金是最有希望的合金。

与以上铸锭冶金(I/M)法相比,粉末冶金/快速凝固或机械合金化(P/M/RS 或 MA)铝基合金的研究可分为以下三类:(i)高强沉淀强化合金,如 X7064,7090,7091和 CW67;(ii)二类低密度铝合金;一类是 Li 含量超过 I/M 极限(2.7wt%)的 Al-Li 合金,另一类是 Be 含量大于10%的 Al-Li I/M 合金;(iii)含10wt%—15wt%的过渡族元素的弥散强化高

温合金，如 Al-8Fe-2Mo，Al-8Fe-4Ce，Al-5Fe-3Ni-6Co，Al-12Fe-2V，Al-4Cr-3Zr 等。

5.5.5 电工和电子材料

·p. 272·

作为电导体，通常采用含99.6%Al 的电导体等级铝，其电导率相当于国际退火铜标准(IACS)的62%。UTS 取决于状态，一般为8.4—20.3kgf/mm²。对于电力输送和分配用导线，主要是要求电导率高，机械强度高，抗疲劳和易于连接，因此可热处理强化合金6201-T81(0.7%Si，0.75%Mg)和不可热处理强化合金5005-H19(0.8%Mg)已经用作标准的铝导体。

铝导体的最大优点是在低温时高纯铝的电导率比铜高而且不受磁场的干扰，因此高纯铝非常适合用于基本粒子加速器的磁线圈用低温导体以及超导 Ni-Ti 合金线的包皮材料。

由于铝是可靠的无磁性材料且韧性很好，因此用作磁盘基片，所用的主要合金是5086合金(4.0%Mg-0.45%Mn-0.15%Cr)，通过熔体处理和过滤除去杂质以便严格控制 Fe-Mn 或 Mn-Si 化合物粗大粒子的数量和大小。由于无磁特性，另一类铝合金用于制作录像机的最重要部件，即磁带进给滚筒。对这类合金，最主要的要求是与磁带滑动接触时磨损和摩擦小，此外还要有良好的机械加工性和表面精整性。传统的录像机滚筒是用 Al-Cu 铸件和 Al-Si 压铸件制造的，但有一些缺点。为了改进耐磨性，采用了一些新合金，如冷锻2028合金系和 RS-P/M 合金 Al-20%Si-2%Cu-1%Mg。

用作电解电容器电极是铝箔继包装箔之后的第二个重要用途。阳极箔采用99.95—99.99%的高纯铝，阴极箔用1070，1085或3003合金制造。为了增加电容量，阳极箔和阴极箔都要通过电化学腐蚀处理使表面粗糙化。铝电容器的电介质由阳极氧化时在腐蚀箔表面形成的氧化膜组成，其厚度正比于化成处理电压。低压化成形的氧化膜表面积因形成复杂的蚀坑而增大，高压化成铝箔需形成相对粗大的蚀坑。

高压化成用的阳极铝箔的表面粗糙化通常采用直流腐蚀处理，粗化效率取决于几个因素，如铝基体的纯度、微量元素添加量，立方织构占很大体积分数的再结晶显微组织以及最佳的氧化膜厚度等。直流腐蚀产生隧道形腐蚀坑从而增加氧化膜的表面积。另一方面，采用交流腐蚀使低压化成用阳极箔的表面粗糙化，通过调整 Fe，Si，Cu 和 Mg 的含量以及冷轧变形量和热处理可控制粗化表面积大小。

5.5.6 其它应用

以上已经论述了铝的主要应用。除此之外，铝还是抗核辐射的优选结构材料之一。

·p. 273·

铝合金作为超高真空容器材料用于大型粒子加速器“TRISTAN”，这是因为与不锈钢相比，铝合金能更快速衰减感生放射性并且气体释放很少。由于很弱的感生放射性以及产生的放射性同位素衰减速度快，因此铝合金用于核聚变实验装置中。现在正在研制一些与低的剩余感生放射性、耐热和耐蚀以及抗辐照损失等问题有关的铝合金，如 Al-Mg-Si，Al-Mg-V，Al-Mg-Li 和 SAP(烧结粉末铝)。

5.6 结 束 语

5.6.1 未来的应用前景和可能的障碍

铝及其合金的未来应用包括结构材料和功能材料领域。先进材料的开发总是由两个相反的需求来促进，一个是追求提高性能，往往会增加成本；另一个是降低材料或零部件的成本以便确保在工业应用上与其它候选材料相比有更大的竞争性。为了分析未来的应用，我们必须对下一个世纪人们的生活方式有明确的概念。每个国家在需求铝合金材料方面都有自己独特的环境。比如，美国有许多与航空航天相关的工业，他们更注重性能而对成本不太敏感；但在日本，与民用相关的工业（如汽车工业）较多，因此更倾向于对成本敏感。为了打破可能的障碍，重要的是满足用户的社会和经济需求。未来的主要方向似乎是：

(1) 为了提高技术水平，开发高附加值的合金并更有效地生产这些合金，关键的一点是不断发展理解显微组织—性能关系和加工—显微组织关系的基础理论。新合金的开发总是包括两个相互矛盾的需求之间的竞争，即提高性能和降低成本以便提高产品的全面竞争力。

(2) 对于现有合金，需要进一步提高结构和功能质量以及适当降低使用成本。为了满足这些要求，必须开发高质量低成本合金，并且只能用大批量生产技术，如新颖的成形加工、新的连结技术以及改进的表面处理等来生产这些合金。例如，饮料罐用铝合金是现在薄板的主要应用领域，在将来，特别是日本，需求还会不断扩大。主要问题是降低成本，可通过减轻重量和回收旧饮料罐来实现。改善合金性能、采用更好的薄板生产技术和罐成形技术可实现减轻重量的目的。

·p. 274·

(3) 先进的飞机骨架和推进系统需要开发新的结构材料，其性能要大大优于目前能达到的水平。在铝合金领域正在开发新的加工技术和复合材料。用快速凝固和机械合金化生产的合金具有其它生产方法无法达到的独特性能。精细的表面处理技术可有效地提高表面特性，如表面强度、耐蚀性和润滑性等。此外，超塑成形、等温锻造、冷等静压和热等静压粉末冶金技术提供净形或近净成形部件，导致成本明显减少。技术进步在先进材料的成本节约上起重要作用。

(4) 不同材料的竞争和替代对每种材料的应用领域都产生重要影响。这方面有一些例子，如玻璃纤维增强的塑料取代一些铝压铸件。未来材料的替代必须用全面的成本—效益来评价，包括原材料加工成最终产品的成本、后续保养的简易性和安全性、使用性能以及与环境考虑有关的回收成本等。

5.6.2 铝的再生

全球环境保护是很严峻的问题，需要高度重视的是限制 CO_2排放、节约能源、开发新能源和工业废料的处理与清除技术等。

为了保护全球环境和节约自然资源与能源，迫切需要发展实用金属（特别是铝）的再生技术。而且，由于在经济快速增长的时代，产品更新换代快，将来废弃物也将会快速增

加。目前，特别是在城市区的废物处理正在引发许多社会问题，如废车、用过的饮料罐和残留灰烬的处理等。因此要考虑建立与当今需求相匹配的技术，如废铝的回收、分离和分类，省力的熔炼，金属回收率的提高，用物理和冶金方法除铁、镁和非金属夹杂物的精炼以及环境保护等。

5.7 致　谢

作者衷心感谢 R.C.Cahn 教授和 K.H.Matucha 博士在手稿准备过程中所给予的巨大帮助和各种建议。第5.4.12节，铝基金属玻璃和纳米复合材料由 Cahn 教授撰写，第5.3.5.2节，机械合金化工艺，由 Matucha 博士改写，这些贡献也是值得十分感谢的。

5.8 参考文献

Adachi, M. (1984), *J. Jpn. Inst. Light Met. 34*, 430–436.

Arzt, E., Schultz, J. (Eds.) (1989), *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*. Oberursel: DGM.

Bagaryatskii, I. A. (1948), *Zh. Tech. Fiz. 18*, 827.

Balmuth, E. S., Schmidt, R. (1980), in: *Aluminum-Lithum Alloys*: Sanders, T. H., Jr., Starke, E. A., Jr. (Eds.). London: Met. Soc., p. 69.

Benjamin, J. S. (1970), *Met. Trans. 1*, 294.

Blackburn, L. B., Starke, E. A., Jr. (1987), in: *Light-Weight Alloys for Aerospace Applications*: Lee, E. W., Kim, J. J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, p. 110.

Brindenbauch, P. R. (1989), *Aluminium 65*, 771.

Cahn, R. W. (1989), *Nature 341*, 183.

Charles, D. (1990), *Met. Mater. 42*, 78–82.

Chen, J. M., Sun, T. S., Viswanadham, R. K., Green, J. A. S. (1980), *Metall. Trans. 11A*, 85.

Clyne, T. W., Withers, P. J. (1993), *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge: Cambridge University Press.

Danh, N. C., Rajan, K., Wallace, W. (1983). *Metall. Trans. 14A*, 1843.

DiRusso, E., Conserva, M., Burrati, M., Gatto, F. (1974), *Mater. Sci. Eng. 14*, 23–26.

Doig, P., Edington, J. W. (1975), *Metall. Trans. 6A*, 943.

Duralcan USA (1991), Data brochures on Duralcan composites, Division of Alcan Aluminum Corp.

Embury, J. D., Nicholson, R. B. (1965), *Acta Met. 13*, 403.

Frazier, W. E., Lee, E. W., Donnellan, M. E., Thompson, J. J. (1989), *J. Met. 41 (May)*, 22–26.

Froes, F. H., Pickens, J. R. (1984), *J. Met. 36 (Jan)*, 14.

Froes, F. H., Kim, Y.-W., Herman, F. (1987), *J. Met. 39 (August)*, 20–33.

Gayle, E. W., Vander Sande, J. B. (1984), *Scr. Met. 18*, 473.

Gest, R. J., Troiano, A. R. (1974), *Corrosion-NACE 30*, 274.

Grimes, R. (1990), in: *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Cahn, R.W. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 667–679.

Grimes, R., Stowell, M. J., Walts, B. M. (1976), *Met. Technol. 3*, 154.

Gruhl, W. (1963), *Z. Metallkd. 54*, 86.

Guinier, A. (1938), *Nature (London) 142*, 569.

Guruganus, T. B., Gilliland, R. G., Hunt, H. (1988), in: *Proc. Int. Symp. on Basic Technologies for Future Industry*. Tokyo: Jpn. Ind. Tech. Assoc., pp. 99–142.

Hardy, H. K., Heal, T. J. (1954), *Prog. Met. Phys. 5*, 143–278.

Hawkins, J. E. (1986), in: *Aluminium Technology '86, Proc. Int. Conf.*: pp. 38–42.

He, Y., Poon, S. J., Shiflet, G. J. (1988), *Science 241*, 1640.

Hellawell, A. (1990), in: *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 691–697.

Higashi, K., Nagai S., Maeda, M., Ohnishi, T. (1986), *J. Jpn. Inst. Light Met. 36*, 361.

Holve, K., Weber, W., Wincierz, P. (1968), *Aluminium 44*, 467–475.

Horiuchi, R., Kaneko, J. (1976), *J. Jpn. Inst. Light Met. 26*, 327.

Humphreys, F. J. (1979), *Met. Sci. 13*, 136; (1980), in: *Proc. 1st Risø Int. Symp. on Recrystallization*: Hansen, N., Jones, A. R., Lefters, T. (Ed.). Risø, Denmark: Risø Natl. Lab., p. 35.

Inoue, A., Masumoto, T. (1990), in: *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Cahn, R.W. (Ed.) Oxford: Pergamon, pp. 660–667.

Islam, M. U., Wallace, W. (1983), *Met. Technol. 10*, 386; *11*, 320.

Kaneko, R. S. (1980), *Met. Prog.*, April, 41.

Kaneko, T. (1991), in: *Proc. 2nd Int. Conf. on Advanced Materials and Technology, New Composites '91*, Hyogo, Kobe, Japan, pp. 165–172.

Kawashima, T. (1992), *J. Jpn. Inst. Light Met. 40*, 856.

Kim, Y. H., Inoue, A., Masumoto, T. (1991), *Mater. Trans. JIM 30*, 599.

Kinzey, D. (1978), *Light Met. 2*, 227.

Kosuge, H., Takada, H. (1979), *J. Jpn. Inst. Light Met. 29*, 64.

Lee, E. W., Frazier, W. E. (1988), *Scr. Met. 22*, 53.

Lorimer, G.W., Nicholson, R.B. (1966), *Acta Met. 14*, 1008–1013.

Martin, J. W. (1968), *Precipitation Hardening*. Oxford: Pergamon.

Matsuki, K., Uetani, Y., Yamada, M., Murakami, Y. (1976), *Met. Sci. 10*, 235.

Metals Handbook (1967), Vol. 3. Metals Park, OH: ASM Int., p. 440.

Metals Handbook (1973), Vol. 8. Materials Park, OH: ASM Int., p. 262.

Murakami, Y. (1981), *J. Jpn. Inst. Light Met. 31*, 748.

Murakami, Y. (Ed.) (1985), *Fundamentals and Industrial Technologies of Aluminum Materials* (in Japanese). Tokyo: Japan Light Metals Association.

Murakami, Y. (1990), *Trans. JIM 31*, 669–678.

Murakami, Y. (1991 a), in: *Proc. RASELM '91*: Hirano, K., Oikawa, H., Ikeda, K. (Ed.). Tokyo: Japan Inst. Light Metals, pp. 3–10.

Murakami, Y. (1991 b), *Proc. 2nd Int. Conf. on Advanced Materials and Technology, New Composites* '91, Hygo, Kobe, Japan, pp. 113–122.

Nes, E. (1980), in: *Proc. 1st Risø Int. Symp. on Metallurgy and Materials Science*: Hansen, N., Jones, A. R., Lefters, T. (Ed.). Risø, Denmark: Risø Natl. Lab., p. 36.

Nes, E. (1986), in: *Microstructural Control in Alu-*

minum Alloys: Chia, E. H., McQueen, H. J. (Ed.). Warrendale, PA: Metallurg. Soc., pp. 95–108.
Nishi, H. (1992), *Aluminium 68*, 681–686.
Nishio, T., Nasu, S., Murakami, Y. (1970), *J. Jpn. Inst. Met. 34*, 1173–1178.
Orowan, E. (1948), in: *Symp. on Internal Stress.* London: Inst. Metals, p. 451.
Pashley, D. W., Rhodes, D. W., Sendorek, A. (1966), *J. Inst. Met. 94*, 41–49.
Phillips, H. W. L. (1946), *J. Inst. Met. 72*, 151.
Phillips, H. W. L. (1959), *Annotated Equilibrium Diagrams of Some Aluminum Alloys Systems*, Monograph No. 25, London: Inst. Metals, p. 57.
Pickens, J. R. (1990), in: *Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Cahn, R. W. (Ed.). Oxford: Pergamon, 679–683.
Pickens, J. R., Christodoulou, L. (1987), *Metall. Trans. 18A*, 135.
Pink, E., Grinberg, A. (1984), *Aluminium 60*, S. 700.
Polmear, I. J. (1989), *Light Alloys*, 2nd ed. Sevenoaks, U.K.: Edward Arnold, p. 45.
Preston, G. D. (1938), *Proc. Roy. Soc. A, Lond. 167A*, 526.
Rabiukin, A., Liebermann, H. H. (1993), in: *Rapidly Solidified Alloys*: Liebermann, H. H. (Ed.). New York: Marcel Dekker, 691–735.
Rajan, K., Wallace, W., Beddoes, J. C. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 2817.
Rohatgi, P. (1991), *J. Met. 43*, 10–15.
Rosenstein, A. H. (1982), *J. Met. 34*, 14.
Sakamoto, A. (1991), in: *Proc. 2nd Int. Conf. on Advanced Materials and Technology, New Composites* '91, Hyogo, Japan, pp. 165–172.
Savage, S. J., Froes, F. H. (1984), *J. Met. 36*, 20–33.
Scamans, G. M. (1980), *Metall. Trans. 11A*, 846.
Scamans, G. M., Alani, R., Swann, P. R. (1976), *Corros. Sci. 16*, 443.
Schmalzried, H., Gerold, V. (1958), *Z. Metallkd. 49*, 291.
Silcock, J. M., Heal, T. J., Hardy, H. K. (1953–1954), *J. Inst. Met. 82*, 239.
Slevolden, S. (1974), *Met. Mater. 6*, 94.
Staniek, G., Wirth, G., Bunk, W. (1980), *Aluminium 56*, 699–702.
Starke, E. A., Jr., Lütjering, G. (1979), in: *Proc. ASM Materials Science Seminar*, p. 208.
Structures and Properties of Aluminum (in Japanese) (1991). Tokyo: Japan Inst. Light Metals.
Suzuki, H., Kanno, M., Hayashi, N. (1981, 1982), *J. Jpn. Inst. Light Met. 31*, 122; *32*, 88, 577.
Tamura, M., Mori, M., Nakamura, M. (1970), *J. Jpn. Inst. Met. 34*, 919.
Théler, J. J., Furrer, P. (1974), *Aluminium 50*, 467.
Thomas, A. T. (1966), *Acta Met. 14*, 1363–1374.
Viswanadham, R. K., Sun, T. S., Green, J. A. S. (1980), *Metall. Trans. 11A*, 85.
Wadsworth, J., Froes, F. H. (1989), *J. Met. 41 (May)*, 12–19.
Waldman, J., Sulinski, H., Markus, H. (1974), *Metall. Trans. 5*, 573–584.
Warlimont, H. (1977), *Aluminium 53*, 161.
Watanabe, R. (1988), *Bull. Jpn. Inst. Met. 27*, 799–801.
Wert, J. A., Paton, N. E., Hamilton, C. H., Mahoney, M. W. (1981), *Metall. Trans. 12A*, 1267.
Yoshida, H., Hashimoto, H., Yokota, Y. (1982), *Zairyo-kakaku 18*, 361.

一般阅读资料

Altenpohl, D. (1965), *Aluminium and Aluminium Legierungen*. Berlin: Springer.
Altenpohl, D. (1982), *Aluminum Viewed from Within*. Düsseldorf: Aluminium Verlag.
Aluminium-Taschenbuch (1974), 13. Auflage: Nielsen, H., Hufnagel, W., Ganoulis, G. (Eds.). Düsseldorf: Aluminium-Zentrale.
Das, S. K. (1993), "Rapidly Solidified P/M Aluminum and Magnesium Alloys – Recent Developments" in: *Rev. Particulate Mater. 1*, 1–40.
Hatch, J. E. (Ed.) (1984), *Aluminum – Properties and Physical Metallurgy*. Metals Park, OH: American Society for Metals.
Inoue, A., Masumoto, T. (1992), in: *Conf. Proc. of ICAA 3*, Vol. III, Trondheim, Norway, 22–26 June: Arnberg, L., Lohne, O., Nes, E., Ryum, N. (Eds.). Trondheim: Norwegian Institute of Technology, pp. 45–88.
Löffler, H. (1994), *Structure and Structure Development in Al–Zn Alloys*. Berlin: Akademie Verlag.
Metals Handbook (1975), Vol. 1, 8th ed. Metals Park, OH: American Society for Metals. pp. 865–958.
Mondolfo, L. F. (1971), *Metall. Rev. 16*, 95–124.
Mondolfo, L. F. (1976), *Aluminum Alloys – Structure and Properties*. London: Butterworths.
Polmear, I. J. (1989), in: *Light Alloys – Metallurgy of the Light Metals*: London: Edward Arnold, pp. 15–126.
Van Horn, K. (Ed.) (1967), *Aluminum*, Vols. 1–3. Materials Park, OH: American Society for Metals.

6 铜基合金

Wolfram Heller
Department of Electrical Engineering, Fachhochschule München, Munich, Germany

（黄健超 译）

目 录

符号与缩语表

A_5, A_{10}	断裂伸长率
C_p	比热容
E	弹性模量
G	剪切模量
L	电导率值
R_a	表面粗糙度
R_D	疲劳强度
R_m	抗拉强度
$R_p0.2$	屈服强度
t	时间

T	温度
T_m	熔化温度
Z	断面减缩率
α	热膨胀系数
δ	伸长率
χ	导电率
λ	导热率
ρ	密度
ρ_e	电阻率
ASM	美国金属学会,Materials Park,OH
ASTM	美国材料及检测学会,Philadelphia,PA
b.c.c.	体心立方
BS	不列颠标准
CATH	阴极铜
CDA	铜发展协会,London,New York
CIDEC	国际铜发展委员会(铜数据委员会)
C.I.S.	独联体
CVD	化学气相沉积
DCB	直接铜连接
DHP	脱氧高磷渣
DIN	德国标准协会,Berlin
DKI	德国 Kupfer 研究所
DLP	脱氧低磷渣
DRAM	动态随机存取器
E-Cu	电解铜
EEPROM	电动可删及可编程序只读存储器
ETP	电解韧铜
f.c.c.	面心立方
F-Cu	火法精炼铜
FRHC	火法精炼高导电率
FRTP	火法精炼韧铜
G	砂模铸造
GC	连续铸造
GD	压力铸造
GK	冷硬铸造
GZ	离心铸造
HB	布氏硬度

HV	维氏硬度
IACS	国际退火铜标准
IC	集成线路
ISO	国际标准化机构
KE	阴极电解
L	液熔体
MRS	材料研究协会,Pittsburgh
OF	无氧
OFE	无氧电解
OFHC	无氧高导电率
OFLP	无氧低磷渣
PHC	磷脱氧高导电率
PVD	物理气相沉积
S	焊接
SE	无氧电解的
SF	磷脱氧(高剩余磷)
SMD	表面安装设备
SRAM	静态随机存取器
SW	磷脱氧(低剩余磷)
ULSI	超大型集成电路
UNS	统一编号系统
VDI	德国工程师协会,Düsseldorf

· p. 282 ·

6.1 铜及铜合金的概述

由于其优异的性能，易于加工和广泛的用途，铜及铜合金是最有商业价值的金属之一。通常主要利用其优异的导电导热性，出众的抗蚀性和易加工性。一般说来铜合金是无磁性的，并具有中等强度，硬度和疲劳抗力。

在人类发展史上铜及青铜与金、银一起是最早被利用的金属。随着电气工程的发展对具有良好导电性的铜需求急剧增长。由于下列特性：高导电性（导体），高导热性（热交换器、冷凝器、散热器、化学构件），易于成形（线、带、棒、板），良好的化学抗力（化学仪表、架空电缆、雨水槽），非铁磁性（磁性线圈），颜色（珠宝、艺术品），因此铜及铜合金理所当然具有明显的重要性。铜合金可分成青铜，黄铜，红黄铜和镍银，此外也可分成加工合金与铸造合金。

铜及其合金，尤其是用于电气方面的，可易于用软焊料和黄铜焊料进行钎焊，同时许多铜合金均可进行气焊，弧焊和电阻焊。铜合金可以抛光并加工成任何需要的结构和表面。它们可用金属或有机物进行电镀和涂层，并可对不同的形状，厚度，表面进行化学着色。不同颜色的铜合金用作装饰物是十分有利的。

6.1.1 铜的合金化

非合金铜和纯铜大量用作电线电缆，电气连接件，和各种各样需要导电性的构件。

铜是一种软材料，在熔点 1083℃（表 6-1）以下均为面心立方（f. c. c.）晶体结构。它愈纯传导性能就愈好，但也愈软弱。为了提高强度或获得其它专门的性能，并且为使材料较便宜，铜需要合金化并作进一步处理，例如热处理，冷热变形等以改变其性能。

· p. 283 ·

由于其高导电性低合金铜主要用作电线和电缆。铜合金，某些黄铜（Cu-Zn），青铜（Cu-Su），和镍铜（Cu-Ni）则可用作汽车散热器，热交换器，家庭取暖系统，太阳能加热器的栅板，以及其它各种需要急速传热的用途。由于其突出的抗蚀能力，铜，黄铜，若干种青铜和镍铜可用来作输水系统的管道，阀门和配件，以及其它水质流体的管线。图 6-1 列出了对铜及铜合金的各种不同处理的轮廓。这些不同的处理可以综合地或连续地运用。经过这样处理的半成品随后就可进一步制成最终产品。

表 6-1 非合金铜的物理和工艺性能（根据处理条件）

性能	符号	数值	单位
密度	ρ	8.90—8.96	g/cm^3
熔化温度	T_m	1083	℃
线热膨胀系数	α	16.8—17.2	10^{-6}/K
导电率	χ	35—58	m/(Ω · mm^2)
导热率	λ	240—386	W/(m · K)
弹性模量	E	100—130	kN/mm^2
抗拉强度	R_m	200—360	N/mm^2
屈服强度	$R_{p0.2}$	100—250	N/mm^2
断裂延伸率	A_s	2—45	%
布氏硬度	HB	55—110	kp/mm^2
比热容	c_p	0.38—0.45	J/(g · K)
电阻率	ρ_e	0.03—0.017	Ω · mm^2/m

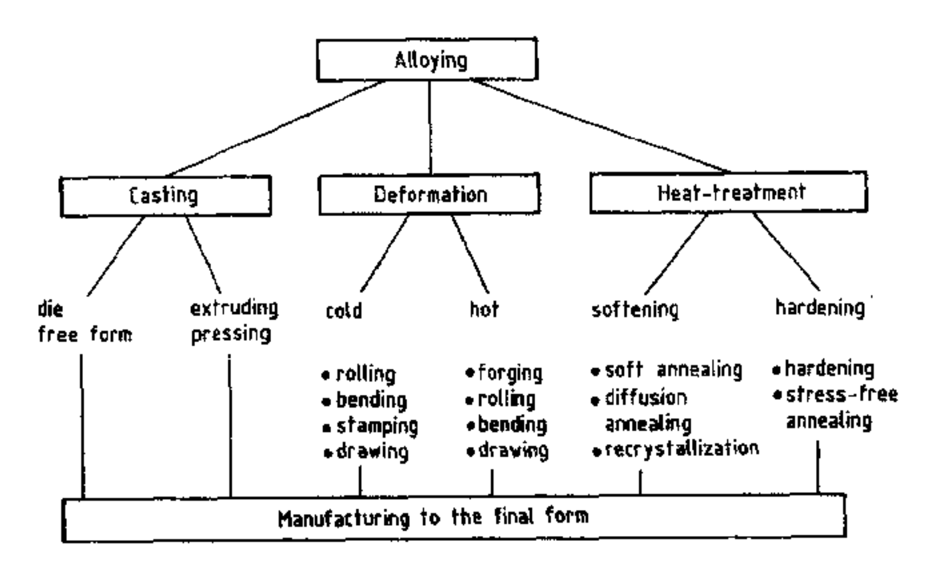


图 6-1 铜及铜合金可能的制作过程的轮廓

6.1.2 变形制品

所有各种铜合金的变形制品，根据其含铜量的不同，或者易于机械加工或者适于冷变形，故可适用于各种制造工艺。由于其良好的成形能力，抗蚀性，和易于机械加工，变形制品有时可与铸造铜合金进行竞争。绝大多数经变形的铜合金都适于各种冷加工。含1%－6%铅的铜合金具有良好的机械加工性能常用于切削加工。

6.1.3 冷加工的条件

铜和含有大量铜并处于 α 固溶体范围内的大多数铜合金都易于冷加工，因为它们具有面心立方(f.c.c.)晶体结构。而具有其它固溶体结构或沉淀相的铜合金则有利于机械加工，因为其晶体结构更"脆"。

铜材在连续塑性变形时可获得非常大的压缩量。轧制带材时每一轧程压下量可超过90%。结果往往形成晶体择优取向或结构。形成结构的金属在不同方向具有不同的性能(各向异性)，这样对某些用途是不适宜的。冷加工材料的典型用途包括弹簧，紧固件，金属构件的管和板，以及小齿轮和凸轮。某些小工件可用热锻来制造，如自来水管道的阀门和配件。

· p. 284 ·

6.1.4 最重要的性能

铜及其合金经常用来取代其它金属，主要是因为他们具有良好的导电和导热能力。良好的抗蚀性，特殊的颜色和易于承受冷加工及机械加工(图 6-2)。选择铜及其合金的其它依据是强度，疲劳抗力，良好的成型能力，但这些是比较次要的。

铜对大多数腐蚀条件都有相当好的抗力，但其合金有时在某些环境使用会受到限制，并需要防腐处理以防止氢脆和应力腐蚀断裂。在成形加工后需要进行退火或消除应力以防止应力腐蚀断裂。

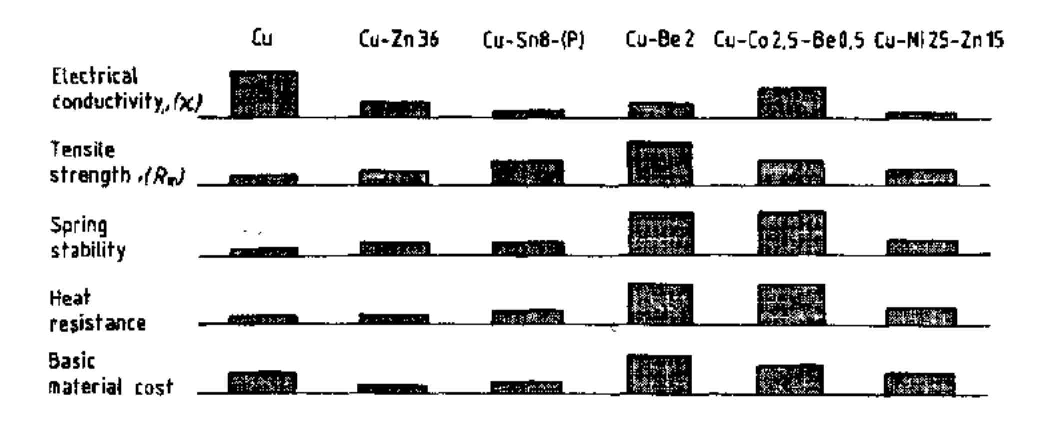


图 6-2　典型铜合金若干性能的比较(Heller,1976)

铜及其合金是良好的导电体和导热体,因此对他们的使用比任何其它金属都更广泛。合金化会降低其导电性,并对导热性也会有所下降,但却增加其强度和机械性能(表 6-2)。为此,与纯铜(较低的强度)或合金铜(较低的传导能力)相较,人们更倾向于选择铜和高铜合金(低合金铜)。由于低合金化传导能力有少量下降,但可以通过退火来加以改善。

表 6-2　铜合金的导电性 χ,抗拉强度,价格与非合金铜(=1)对比[a]

对比项目	Cu	Cu-Zn36	Cu-Sn8-(P)	Cu-Be2	Cu-Co2.5-Be0.5	Cu-Ni25-Zn15
相对导电率(χ)	1	0.33	0.14	0.33	0.67	0.08
相对抗拉强度(R_m)	1	1.5	2.5	4.5	2.5	1.6
相对价格	1	0.6	0.8	2.4	1.8	1.3
χ/价格	1	0.55	0.18	0.14	0.37	0.06
R_m/价格	1	2.5	3.1	1.9	1.4	1.2

a. Heller (1976).

为了装饰的目的,或者在要求其它性能的同时还要有某一特定颜色和光洁度时,就需要一些专门的铜合金,例如浅红色铜,红棕色青铜,黄色黄铜,灰白色镍银等。

• p. 285 •

高纯铜是非常软的,在未经过加工和杂质非常少时更是如此,这是因为铜的基体没有被外来原子所硬化。由于合金化和冷加工,屈服强度,拉伸强度,以及硬度会增加至较高的数值。铜及许多铜合金在经过激烈冷加工后其拉伸强度比退火状态时几乎增加一倍,而屈服强度甚至可提高 5—6 倍。对于不同的铜合金其强度和硬度间的关系是不同的。通常硬度与强度只在一个很窄的范围内是相关的。

6.1.5　加工与变形

通常铜及其合金可用任一种普通加工工艺将其加工成所要求的形状和尺寸。所有铜的成形都可采用轧制,冲压,拉拔等进行变形;而在高温时它们可以被轧制、挤压、锻造和模压。所有的铜合金,尤其是小工件,都可以进行铸造。粗晶粒铜合金比细晶粒的更软,因而更易于进行冷加工和机械加工(ASM,1979)。

6.1.6 退火和热加工

经过加热或退火，由于恢复，再结晶和晶粒长大（见本丛书第15卷第9章）加工硬化的金属可以回复到软的状态。变形后的铜合金经过再结晶，其晶粒尺寸会更细小和更均匀。有限的变形和长时间退火两者结合导致巨大的晶粒尺寸。大量的预先冷变形，快速加热至退火温度和短的退火时间有利于形成细晶粒尺寸。这样做的结果可得到较高的强度而只稍许降低传导性。

冷加工所导致的机械性能的变化是很大的，而由退火所导致机械性能的变化则相当小，但不应忽视。细晶粒尺寸常用以改善退火态的或冷加工态的最终产品的性能，例如较高的强度，疲劳抗力，对应力腐蚀断裂的抗力，或抛光后的表面质量。

6.2 铜的生产工艺和技术要求

铜及其合金的性能很大程度上取决于合金元素的数量和杂质含量（微量）。因而从矿石中提取铜的方法就十分重要并对其最终用途有决定性的影响。所以各国和国际上都对纯铜和合金铜的性能与制品订出标准。根据其生产方法，它的半制品，其合金元素的含量，以及在最终加工时制品的处理和工艺，人们对铜材提出了各种各样的要求。

· p. 286 ·

6.2.1 铜生产的工艺

6.2.1.1 铜的开采和生产

地球上许多地方都发现有铜矿。它们具有不同的种类，成分和铜含量。铜矿的主要沉积局限于Chile，the U.S.A.，Canada，C.I.S.(Soviet Union)和Zambia。所开采的是两种不同类型的矿石（氧化矿和硫化矿），并用不同的方法与一些可循环使用的材料一起处理成含Cu约为99%的粗铜[1)]。

氧化矿采用湿法冶金工艺进行处理，旧工艺以硫酸作溶剂进行萃取，现代工艺则在溶剂萃取后跟着进行精炼，即电解沉积。经电解获得的最终产品称为阴极铜(SE-Cu)(SE：无氧电解的)。

硫化矿采用火法冶金工艺处理。通过焙烧和鼓风炉熔炼获得含少量杂质的火法精炼铜。这种含有杂质的铜（～99%Cu）可以直接应用或用电解法进一步精炼，获得含铜量≥99.9%的电解铜(E-Cu)。

6.2.1.2 熔炼和精炼

现今由四种原料生产铜：

1)硫化精矿（可获得约90%铜产品）；

2)氧化和硅酸盐矿（铜含量较低）；

3)含沥青的矿石；

1) 在本章中，所有的铜和铜合金均采用重量百分数（质量百分数）。——译者注

4)金属废料和其它二次材料。

主要由黄铜矿($CuFeS_2$)构成的含Cu约为0.5%—2%的矿石经过浮选可获得含Cu约为15%—35%的精矿。可是,氧化矿、硅酸盐矿,以及某些含沥青的矿石用浮选来萃取效果不好,因此就采用直接处理工艺。

结果存在二种不同的工艺和思路:火法冶金(熔炼)只适用于硫化精矿,而湿法冶金则主要用于氧化矿。未经浮选的矿石含有大量矸石,所以对其处理必需紧靠矿山并需消耗大量的能量来熔炼矿石和矸石。显然,氧化矿的运输是不经济的。

火法冶金过程

对于火法冶金过程,用于硫化矿的熔炼和精炼过程是基本相同的,综合表示于图6-3。

原矿经过破碎,研磨和浮选使其富集,然后在反射炉内利用硫还原所产生的热量进行自热式熔炼(焙烧)以获得中间产物即冰铜。之后,液态冰铜(铜-铁-硫化物)在不同的过程中(造渣和吹炼)和空气一起吹炼,直到大部分铁进入渣中和大部分硫被烧掉,最终得到粗铜或粗泡铜。粗泡铜含有少量的铁,镍,砷,硫和贵金属。并常在反射炉中进行火法精炼,在精炼时有时加入一些铜的废屑(图6-3)。

· p. 287 ·

开采地区带来的附加元素含量和废屑的原始成分对火法精炼铜(阳极铜)有严重影响。这种铜只适用于要求低电导率的场合。目前用来提纯含杂质铜的火法冶金的发展取决于废热蒸气的(off-gas streams)的利用以节省能耗,从而优化火法冶金工艺。

湿法冶金过程

目前湿法冶金过程约占整个铜生产的10%并在1970年以后有明显增长。这是因为引入了在溶剂萃取后进行电解沉积工艺。用这种方法获得的纯铜最终产品在品质上与火法精炼的产品是等同的。氧化矿或有时是氧化-硫化混合矿最常用的溶剂是硫酸(Metallgesellschaft,1993)。这一新的综合技术也是比较经济的,其浸出残渣中含铜量低于0.5%。

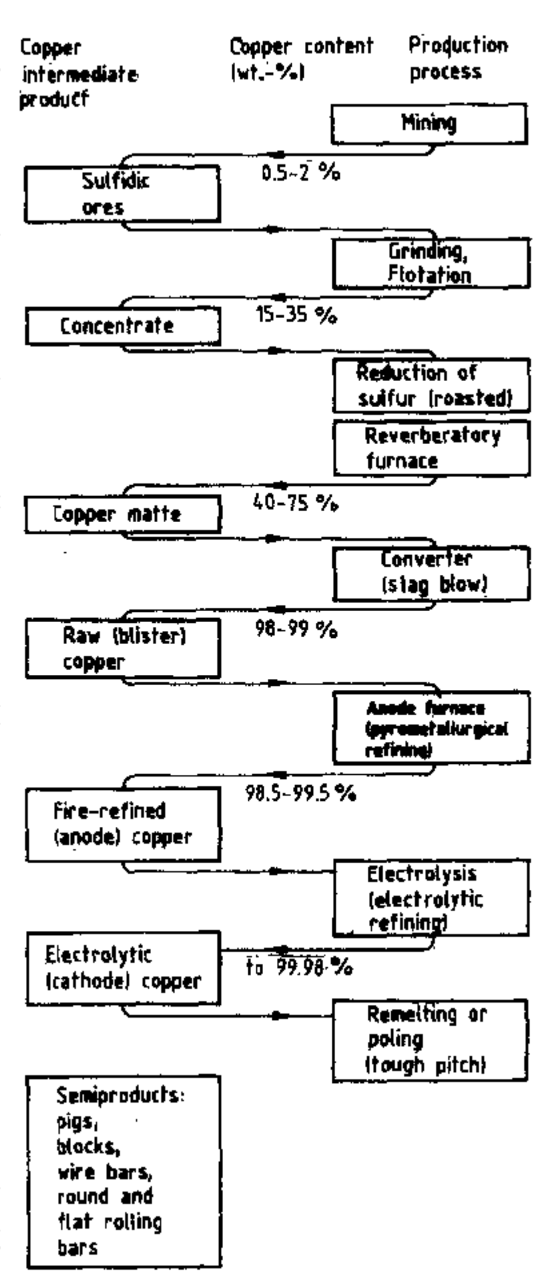


图6-3 铜的生产工艺。硫化矿原料的熔炼和精炼(Armstrong和Smith,1970)

铜精炼

铜精炼主要有二种方法：或者在阳极炉(anode furnace)中进行火法精炼以获得火法精炼铜(阳极铜)，或者用电解法以获得电解铜。

当鼓风炉吹炼时(图 6-3)粗铜(泡铜)发生过氧化，因此铜内一般含有超过 0.5%氧，这样会导至导电性严重下降。之后对液态泡铜进行插树还原或将已经凝固的泡铜重熔并进行插树还原，这样处理后氧含量可降至少于 0.2%。在插树还原过程，转炉内原木(桦木)或者和自然空气或者和还原性气体形成挥发性有机化合物而使含氧量减少。通常在反射炉重熔时，其它材料例如废铜屑或残留的阳极就和泡铜一起被熔掉。

• p.288 •

6.2.1.3 纯铜产品

火法精炼铜

火法精炼铜(F-Cu)可用于电气工程同时需要对熔炼产品进一步加工以获得平整的表面。经插树还原的精炼铜或韧铜(具有良好可锻性)在凝固时会有一些气体逸出，这样可以补偿体积收缩使铸锭表面平直。

电解铜

为了获得高导电性的电解铜，火法精炼铜需用电解法进一步加工，即在电解槽内主要以硫酸为电解液进行电解。阳极为火法精炼铜的片状铸锭(～99%Cu)，而阴极则是一块很薄的纯铜种板以作阴极负载。在专门的工艺条件下，杂质含量仅为 10－20ppm 的高纯铜就沉积于阴极，而主要杂质如镍或砷则留在电解液中，同时贵金属(Au，Ag，Pt)和一些不溶解的组分(Pb，Se)就留在阳极泥中。

含量超过 99.9%Cu 的电解铜(OF-Cu)(OF：无氧)也可以重熔作成韧铜和铸件以满足各种不同的用途。最高要求的阴极铜含量约为 99.99%Cu(Cu-K，KE-Cu，Cu-OF)。

6.2.2 非合金铜

根据精炼工艺不同，精炼铜可分成两类：火法精炼铜和电解精炼铜。在铸造或锻造半成品之前，按照对已熔炼好的铜所进行不同的处理来区别其特征和主要性能，对以后的使用是很重要的(表 6-3)，也就是：

(1) 含氧铜(韧铜)；

(2) 无氧铜(脱氧铜)；

(3) 无氧铜(非脱氧铜)。

6.2.2.1 含氧韧铜

韧铜的含氧量通常在 0.02%－0.04%之间。这样的数量对于纯铜的电气，机械，物理性能的影响很小。铜与氧形成氧化亚铜相(Cu_2O)[图 6-4(a)和(b)]，并形成(α-Cu+Cu_2O)共晶沉淀在 α 固溶体铜晶粒的边界上。

由于氧会氧化材料中的其它杂质，这样就减少了其对导电性和冷加工的坏影响，因此

表 6-3　不同的非合金铜材[a]

牌号[b] DIN 1787	牌号[b] ISO 1337	材料号码	成分范围 (wt%)	导电率 χ[m/(Ω·mm²)]	导热率 λ[W/(m·K)]	专门名称	主要用途
含氧铜:							
E-Cu58	Cu-ETP[c] Cu-FRHC[c]	2.0065	≥Cu 99.9 O=0.005−0.040	≥58	386	电解韧(ETP)铜	用于高导电; 电气工程
E-Cu57	Cu-FRHC Cu-ETP	2.0060	≥Cu 99.90 O=0.005−0.040	≥57	386	火法精炼高导电性(FRHC)铜	
无氧铜,非脱氧,最高导电性:							
OF-Cu	Cu-OF OFHC-Cu	2.0040	≥Cu 99.95	≥58	386	无脱氧元素的脱氧铜, 无氧高导电铜	最高级仪器: 真空技术, 电子元件 低导电性仪器
无氧铜,用磷脱氧							
SE-Cu[b]	—	2.0070	≥Cu 99.90 P 0.003	~55	<380	无氧电解铜	· 电子元件 金属包覆
SW-Cu	Cu-DLP[c]	2.0076	≥Cu 99.90 P 0.005−0.014	—	—	磷脱氧铜, 低残留磷	· 化学设备 结构工程
SF-Cu	Cu-DHP[c]	2.0090	≥Cu 99.90 P 0.015−0.040	35−53	240−360	磷脱氧铜, 高残留磷	· 管道,化学设备,民用构件

a. DIN 1787, Bargel 和 Schulze (1994); b. E-Cu-电解铜(含氧); OF-Cu-无氧铜(电解); OFHC-无氧高导电铜; SE-Cu-无氧电解铜; SF-Cu-磷脱氧铜(高残留磷); SW-Cu-磷脱氧铜(低残留铜); c. 见表 6-4.

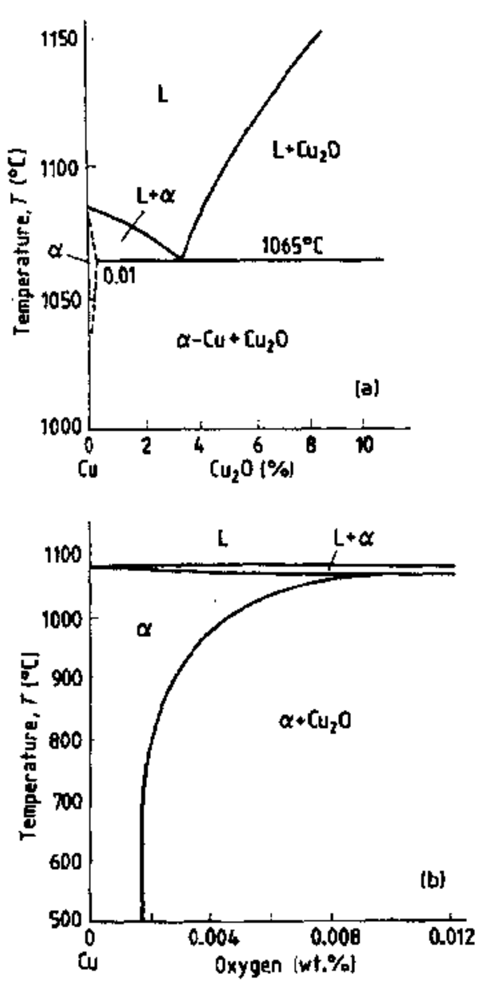


图 6-4 (a)铜与氧化亚铜 Cu_2O 的相图(Bargel 和 Schulze,1994;Dies,1967)。(b)铜氧相图的铜角(Dies,1967)

对于大多数电气工艺条件使用含氧铜(E-Cu)就可以满足其对导电性的最低要求。E-Cu57 和 E-Cu58 含氧量为 0.005%—0.040%,而其导电性则分别为 $57m/(\Omega \cdot mm^2)$和 $58m/(\Omega \cdot mm^2)$以上。当使用含氧铜时,如果在还原性气氛中进行钎焊、熔焊,或退火会引起氢脆。

• p. 290 •

6.2.2.2 脱氧铜

采用火法精炼时,氧不可能从金属中完全清除掉。无氧铜的生产工艺并不是由电解单独完成的。同时也加入其它元素例如 P,Si,Li,Mg,B 和 Cu 等进行脱氧。它们与氧形成氧化物留在阳极泥中。过量的脱氧元素,特别是磷,会降低导电性和导热性。可是磷是最常用作脱氧元素的(非常脆的母合金 CuP_{10},DIN 17657)。如果有过量的磷就会留在铜固溶体中。

SW-Cu 和 SF-Cu 是脱氧铜,它们是无氧的并含有少量磷;对这种铜材并不要求导电性而是要求其它特征性能。它们可用作化学装置,管道,民用构件和工程。SF-Cu 可以焊接和钎焊。

6.2.2.3 高导电性的无氧铜

具有最高导电性和最优无氧条件的是(SE-Cu,OF-Cu)铜,它们由优质阴极铜经过在还原性气氛中重熔,然后铸入锭模中或在保护性气氛中经挤压而成。这种电解铜不含气体元素并用于真空技术。一些无氧铜是在真空中生产的,从阴极铜熔炼到最后冷却都不与氧接触;这样其含氧量低于 0.001%[表 6-3,图 6-4(b)]。

OFHC 铜(无氧高导电性)是经过电解和重熔并在保护性气氛中或在真空中浇铸而成。因此其电导率超过 $58.5m/\Omega \cdot mm^2$。它具有抵抗氢脆的能力,含氧量低于 0.001%,易于焊接和钎焊,并且不加入脱氧元素。

一种特殊的类型是 SE-Cu;它也是经电解后加入其它元素脱氧而成。这些元素是锂、石墨和小量的磷。因此它含有低于 0.003%的磷。Cu-PHC(磷脱氧高导电性)和 Cu-PHCE 具有相同的性能。

• p. 291 •

6.2.3 铜的标准

各国标准中铜的牌号,成分范围,性能要求,交货期限等与国际标准(ISO)的对比列

于表 6-4。对铜进行分类时考虑最多是其生产工艺、铸件、半成品和导电性。

表 6-4　各国的和国际的纯铜标准和牌号[a]

Germany DIN 1708 DIN 1787	France NFA 53—100	Great Britain Bs 2872 etc.	Italy UNI 5649	Sweden SIS	Switzerland VSM 10826	Austria ÖNORM M 3401	U. S. A. ASTM B 224	ISO R 1337
KE-Cu	Cu/d	—	Cu-CATH	—	—	Cu-K	CATH	Cu-/CATH
E1-Cu58	Cu/a1	C101	Cu-ETP	145010	Cu-ETP	Cu-E	ETP	Cu-ETP
E2-Cu58	Cu/a2	C102	—	145013	—	Cu-F	FRHC	Cu-FRHC
E-Cu57	—	—	—	—	—	—	FRHC	Cu-FRHC
F-Cu	Cu/a3	C104	Cu-FRTP	145013	—	Cu-C	FRTP	Cu-FRTP
OF-Cu[b]	Cu/c2	C103	Cu-OF[b]	145011	Cu-OF[b]	Cu-OF[b]	OF[b]	Cu-OF[b]
—	Cu/c1	—	—	—	Cu-OFE	—	OFE	—
SE-Cu[b]	—	—	—	—	Cu-OFLP	Cu-SE[b]	—	Cu-PHC
SW-Cu[b]	—	—	Cu-DLP	—	—	Cu-DLP	DLP	Cu-DLP
SF-Cu[b]	Cu/b	C106	Cu-DHP	145015	Cu-DHP	Cu-DHP	DHP	Cu-DHP

a. DKI(1982)；CATH，K，C-阴极铜；KE-Cu-阴极电解铜；E-Cu-电解铜；ETP-电解韧铜；FRHC-火法精炼高导电铜；FRTP-火法精炼韧铜；F-Cu-火法精炼铜；OFE-无氧电解铜；PHC-磷脱氧高导电铜；DLP-脱氧低磷渣；DHP-脱氧高磷渣；OFLP-无氧低磷渣；b. 见表 6-3.

OFHC 铜(无氧高导电性)是专门的标准，它在 400 至 500℃之间进行软化退火后密度为 8.89g/cm^3，在 20℃时具有 100%IACS 导电性(IACS：国际退火铜标准)，也即等于 58.0m/Ωmm^2。其它合金则与此进行比较(DKI，1982)。

铜标准用以保证区别变形铜合金和铸造铜合金的化学成分。在美国和加拿大 ASTM(美国材料和检测协会)采用六位数的 UNS 号码(统一编号系统)。其它国家的标准也都可在全世界范围内使用，例如在联合王国是 BS(不列颠标准)或者在德国是 DIN(德意志标准协会)。

6.2.3.1　德意志标准协会(DIN)标准

DIN 标准根据合金化元素以及是否为变形产品，铸造产品，或半成品等来区别不同的合金化等级(DIN，1991)。该标准以 DIN 牌号来表示合金的成分范围、由 DIN 牌号标出不同的合金元素及主要合金元素的重量百分数(质量百分数)，例如 Cu-Al10-Fe3-Mn2。

• p. 292 •

6.2.3.2　美国材料与检测协会(ASTM)标准

铜及其合金分成两类：UNS 号码 C10000—C79999 为锻造合金，而 C80000—C99 999 为铸造合金(ASTM，1991)。在这两大类中，根据合金成分来组成不同的铜和铜合金系列，如表 6-5 所示(CDA，1990；Covington 等，1992)。

表 6-5 铜及其合金的 ASTM 分类系统[a]

铜的种类	UNS 编号	特征
铜	C10 000—C15 999 C80 000—C81 299	最少含铜量为 99.3% 的铸造和铸造铜
	C16 000—C19 999 C81 300—C82 999	铸件用高铜合金，含铜量少于 99.3%，多于 96%，该合金不列入任何其它合金类；对于铸造合金铜量超过 94%，为了特定性能，该合金中可以加入银
黄铜	C20 500—C28 599	Cu-Zn 合金 } 有或无其它指定的合金化元素为铁，铝，镍和硅
	C31 200—C38 599	Cu-Zn-Pb 合金（铅黄铜）
	C40 400—C49 999	Cu-Zn-Sn 合金（锡黄铜）
	C83 300—C58 899	Cu-Sn-Zn 铸造合金（红，半红，及黄色黄铜）
	C86 100—C86 399	Cu-Sn-Zn-Mn 合金（锰青铜）
	C86 400—C86 899	Cu-Sn-Zn-Mn-Pb 合金（加铅锰青铜）
	C87 300—C87 999	Cu-Zn-Si 铸造合金（硅黄铜和青铜）
青铜	C50 100—C52 499	Cu-Sn-P wrought 合金（磷青铜）
	C53 200—C54 899	Cu-Sn-Pb-P 合金（加铅磷青铜）
	C60 600—C64 499	Cu-Al 合金（铝青铜）
	C64 700—C66 199	Cu-Si 合金（硅青铜）
	C90 200—C91 799	Cu-Sn 铸造合金（锡青铜）
	C92 200—C94 599	Cu-Sn-Pb 合金（加铅锡青铜）
	C94 700—C94 999	Cu-Sn-Ni 合金（镍-锡青铜）
	C95 200—C95 900	Cu-Al 合金（铝青铜）
铜-镍	C70 100—C71 999 C96 200—C96 999	有或无其它元素的 Cu-Ni 合金
镍-银	C73 000—C79 999 C97 300—C97 999	Cu-Ni-Zn 合金，不含银
加铅铜	C98 200—C98 999	铸造 Cu-Pb 合金，不含锡或锌
特种铜合金	C99 300—C99 999	化学成分不陷入上述任何种类的合金中

a. ASTM (1991).

6.2.4 铜的消耗

最大量的铜是消耗于电气工业(50%)用作电缆，电线和高导性的产品(Metallgeslischaft，1993)。其次最重要的消耗者是民用和建筑工业，铜及其合金用于加热，供水，卫生用具，以及屋顶包覆、排水管、墙壁覆层等。汽车工业用含铜的材料作水箱、热交换器和线路系统。在 1979 年到 1991 年之间不同工业领域铜的总消耗变化列于图 6-5。

一些使用者尝试用其它材料来替代昂贵的铜材。例如，用铝作动力电缆和传输导线以及在汽车工业中作水箱，或者由于光纤电缆的较高效能而被用于无线电通讯和计算机工业。可是，铜也找到新的用途，例如通过电话、电视和汽车等使家庭电气化。使用或取代铜取决于两个条件，即能量的节省和铜材的价格。

在 1980 年到 1991 年期间在世界范围内主要产铜国铜的开采量增加了 17.4%，由 7.7Mt增到 9.1Mt[表 6-6(a)]。同期精炼铜的产量由 9.3Mt 增至 10.6Mt 也即约为 15%[表 6-6(b)]。在全世界范围内消耗铜的主要国家对精炼铜的消耗增长了 12.8%，由 9.5Mt 增至 10.7Mt[表 6-6(c)]。由此可见，铜是一种重要材料，它始终是需要的。

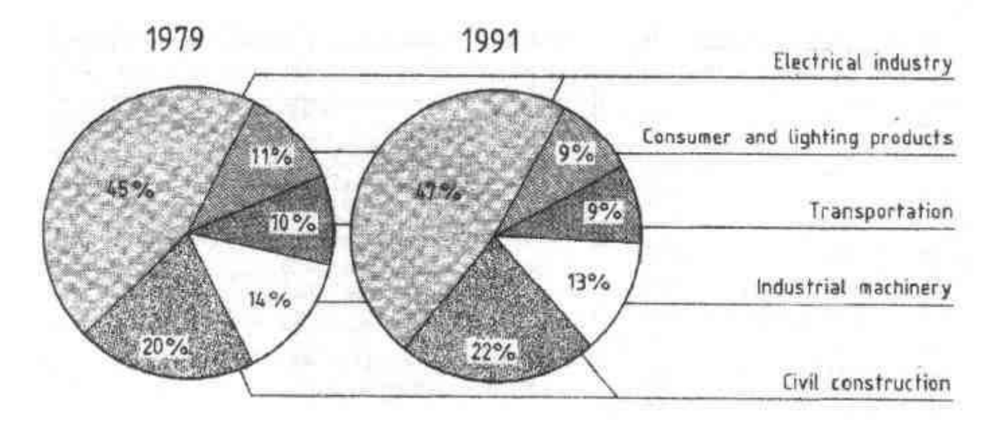


图 6-5 1979 到 1991 发达国家铜的应用领域(以%表示)(Metallgesellschaft,1993)

表 6-6 1980 年与 1991 年世界各主要国家铜产量和消耗量

(Metallgesellschaft,1993)

(a) 矿石产量(×10³t)

国家	1980		1991
U.S.A.	1181	Chile	1808
Chile	1106	U.S.A.	1635
C.I.S. (U.S.S.R.)	980	C.I.S. (U.S.S.R.)	870
Canada	716	Canada	774
Zambia	596	Zambia	423
Zaire	505	Peru	381
Peru	367	China	370
Poland	343	Poland	330
Philippines	304	Australia	315
Australia	244	Zaire	235
世界总计	7700	世界总计	9100[a]

a. 增长 17.4%.

(b) 精炼铜产量(×10³t)

国家	1980		1991
U.S.A.	1686	U.S.A.	2001
C.I.S. (U.S.S.R)	1300	Chile	1238
Japan	1014	C.I.S. (U.S.S.R.)	1200
Chile	811	Japan	1076
Zambia	607	Canada	538
Canada	505	Germany	523
Germany	469	China	500
Poland	357	Zambia	390
China	295	Poland	378
Belgium/Luxembourg	289	Belgien/Luxembourg	286
世界总计	9300	世界总计	10 600[a]

a. 增长 15%.

(c) 精炼铜的消耗(×10³t)

国家	1980		1991
U.S.A.	1868	U.S.A.	2058
C.I.S. (U.S.S.R.)	1300	Japan	1613
Japan	1153	Germany	1005
Germany	888	C.I.S. (U.S.S.R.)	920
France	433	China	570
United Kingdom	409	France	481
Italy	388	Italy	470
China	370	Taiwan	397
Belgium/Luxembourg	304	Belgium/Luxembourg	372
Brazil	246	South Korea	343
世界总计	9500	世界总计	10 700[a]

a. 增长 12.8%.

由 1980 年到 1990 年各个国家和地区的人均铜消耗量是有变化的。当东欧国家的人均消耗量减少时,例如独联体(CIS)由 4.9 减至 3.4kg/person,而新的工业化国家和地区却大大增加,例如中国的台湾省在 1990 年其人均消耗量增加超过 3 倍达到 14.7kg/person;这一数字高于德国(14.2),日本(12.8)和美国(8.6kg/person)(Metallgesellschaft,1993)。

在德国铜铸件和铜合金铸件的分配比例在 1970 年和 1980 年差不多是相同的(表 6-7)。其中差不多一半为 Cu-Zn 铸件,而非合金铜铸件则只有很少增长(Weisner 等,1982)。

表 6-7 1970 和 1980 年德国铜铸件和铜合金的消耗量[a]

合金类别	占总生产量的百分数	
	1970	1980
铜-锌铸件(黄铜)	45	45
铜-锡-锌-(铅)铸件	29	29
铜-锡铸造合金	16	11
铜-铅,铜-铝,和其他铸造青铜	5	4
非合金铜铸件	3	4
含镍达 10%以上的铜铸件	2	7
总计	100	100

a. Weisner 等(1982).

铜的价格约为 1 美元/磅(约等于 4DM/kg),这就使它必定成为贵重的有色金属之一,黄铜和青铜也同样是如此。因此铜合金的循环使用就十分重要,因为废料是原料的一种补充资源,二次铜材(Secondary copper materials)的生产比较便宜,由废料生产铜所需能量较少,回收利用可节省原料和能源的贮备量,减少生产用的空间,也减少了堆放废料和残渣的费用。日益增长的回收潜力可达 70%(图 6-6),对此必须加以利用,目前全世界每年约有 10Mt/year。今后的目标应该是进行无废料生产和循环消耗。

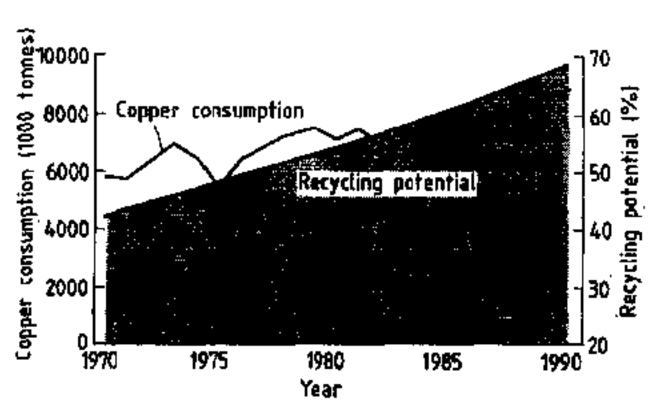


图 6-6 由 1970 年到 1990 年全世界铜消耗量(单位:kt)和再生潜力(按%计算)的发展(Metallgesellschaft,1993)

· p. 294 ·

6.2.5 对铜及其合金的要求

正如我们已知，从氧化矿石或硫化矿石中用不同的加工工艺来生产铜，然后以不同品质和纯度，以及不同的交货方式提供给市场(表 6-8)。

表 6-8 非合金铜和主要铜合金的基本应用概况

决定性的性能	应用领域举例	产品形式
高导电性	—电话线，传输线路，深海电缆，电信和信号回路，无线电和电视附件	铜线
	—电气绕组，发电机，变压器，仪表，超导体	铜线
	—建筑物和运输工具的导线，地面和地下电缆，铁道用导线，电池连接，夹紧件，开关附件	铜和黄铜带，铜线
	—轨道和链条的导线，铁道零件的连接，电气铁道，有轨电车和公共汽车的导体	铜和低合铜的线材，型材，带材
	—焊接设备，刻蚀设备，熔化炉等的导体和电极，避雷针，接地系统，公用能源	铜线，棒，带
高导热性	—热交换器，用来冷却水、油和液体的热传导装置，用于焊接设备和热循环的传热器	铜和合金的管材和板材
	—加热和冷却工厂的管道，容器和螺旋升降机，空调机，建筑物的热水容器，蒸馏，冷凝和烘烤装置，化学和食物设备，冰箱	铜管板，黄铜和合金管；板
	—用于铸造金属的铸模和板片	铜和合金的带，板
	—冷却水的喷嘴和附件，鼓风炉的冷却装置	铜棒和管材
高抗蚀性	—化学，食物和酿酒工厂中的装置，管道，容器	铜和合金板和管
	—建筑物的屋顶，水槽，避雷针，防湿装置	铜板
	—水和气体的管道，室外电气导体，环境卫生装备，锅炉，储存容器，加热管	铜和黄铜管，棒
易于加工，良好的接合	—在所有工业装置的结构件	全部
	—板，管，棒，型材，带，钉，铆钉等半成品	全部
	—容器，箱子，深冲部件，管道，阀门，家具	铜和黄铜板，管，铸件
	—艺术品和工艺品，塑压件和钱币	铜和合金铜

铜的用途取决于下列基本考虑：

- 铜是在银之后第二个最好的传导金属，其导电性约为 58×10^6s/m(E-Cu)。由于其高导电性，因此铜需要在尽可能纯的条件下生产和使用。

• p. 295 •

- 纯铜比较软和强度较低。但它们能够通过合金化来进行固溶硬化,沉淀硬化,晶界硬化,弥散粒子,相变等使之强化。因此要对软的纯铜进行合金化以嵌入粒子(弥散硬化),或采用形变热处理方法以改变其显微组织。
- 在冷态下塑性变形时会产生位错。高密度的位错会导致较高的强度。因此,对于在使用时要求高强度的铜和铜合金(例如:很长的导体)其半成品需要经过变形的硬状态。
- 在制造最终产品时使用热机械装配与连接工艺(拧紧螺钉和螺栓,夹紧,焊接,钎接),铜材会局部过热或过度受压。结果所增加的强度会部分地或全部被抵消,也即材料变软了。因此铜和铜合金必须用专门的合金化元素和专门的热处理来进行强化。
- 从远古时候开始(青铜时代)人们便已知晓铜和青铜的化学抗力。通过氧化铜形成致密的,强固的氧化层,也即铜绿。因此铜材具有抗蚀能力而被用于化工厂或海水电站等地。

通过这些与铜材有关的考虑和要求,人们就可以选择最适宜的和最有利的材料及其状态用于各种专门的用途(表 6-9)。

表 6-9　若干选定的铜合金的电气和机械性能的对比

牌　号	合金成分 (wt%)	导电性 χ(m/Ω·mm²)	抗拉强度 R_m(N/mm²)	应用
Cu-Sn2	Sn1.5—2.5,Zn0.3	>30	270 软化热处理 480 轧制	接触器,螺栓
Cu-Sn6	Sn5.5—7.5,Zn0.3	10—20	370 软化热处理 600 轧制	传导弹簧, 条材,扁带
G-Cu-Sn10-Zn[a]	Sn9—11,Zn4	7	250—300 硬	滑动轴承
G-Cu-Sn5-Zn-Pb[a]	Sn5—6.5,Zn4—6	9	200—240	良好的铸件
Cu-Cd1	Cd0.9—1.3	36—48	400—600	导体
Cu-Mg0.7	Mg0.5—0.8	≤36	600—1000	传导件
Cu-Cr1	Cr0.3—1.2	≈50	400—600	传导轨道
Cu-Si2-Mn	Si1.5—3.5	4—6	≥850	弹簧
Cu-Ni20-Mn10		1.5	350 软	电阻器
Cu-Mn12-Ni	Mn12—15	1.5	330	电阻器
G-Cu-Pb22	Pb18—23,Ni,Fe,Sn		160	滑块和
G-Cu-Pb5-Sn	Pb4-6,Sn9—11		240	轴承
Cu-Al5	Al4—6,Ni0.8	8	350	海水装置
Cu-Al10-Ni	Ni3—6,Fe2.5—5	6	560	
Cu-Zn44-Pb2	附加 1—2.5	18	500	硬黄铜构件
Cu-Zn33		16	360 软	黄铜焊料
Cu-Ni10-Fe1-Mn	Ni10.4,Fe1l.5,Mn0.8	5.3	420—450	海水,近海设备
Cu-Ni18-Zn20	Ni18,Zn20	3.5	400—610	刀剑,家具
Cu-Ni25	Ni25	3.1	≥290	钱币,金属包覆

a. G=砂模铸造.

由于其许多优良的性能,各种各样的用途和巨大的需求量,因而导致大量生产和贮存这种古老的金属——铜的吸引力在现代和以前都是一样的。

6.3 铜的性能和特征

铜的主要性能综合如下：

• p. 296 •

- 铜是抗蚀的——它可以抵抗多个世纪的风雨侵蚀；铜及低合金铜可以长期抵抗海水和腐蚀液体的侵蚀，故可用于民用建筑以预防腐蚀，例如屋顶或各种装置。
- 铜是导电和导热的——对现代技术而言，没有铜则计算机、汽车、发动机、电话等将无法工作；铜和低合金铜是电和热的最主要导体。
- 铜是符合卫生的——铜作为一种元素对人类生活是重要的；作为微量元素用于食品中是有作用的，例如制成一定颜色，减少胆甾醇和保护牙齿。

• p. 297 •

- 铜是美丽的——在人类存在的整个期间铜都作为一种艺术品用于装饰品和珍宝；其基础就是它的颜色，华丽的外观和表面。铜合金也同样具有这些特征。
- 铜是容易加工的——由于其晶体结构铜可以模烧、轧制、拉拔、锻箔或挤压。在机械和化学工程中可以用箔片、板、管、线等来制成各种不同的式样、外形和表面。或者用来作表面包覆。

6.3.1 非合金铜的性能

铜最重要的技术特征是它的导电性。纯铜和非合金铜仅次于银具有最高的导电性和导热性。这些性能根据纯度不同会有很大的变化。而合金化则使其减少（表 6-3，图 6-7）。

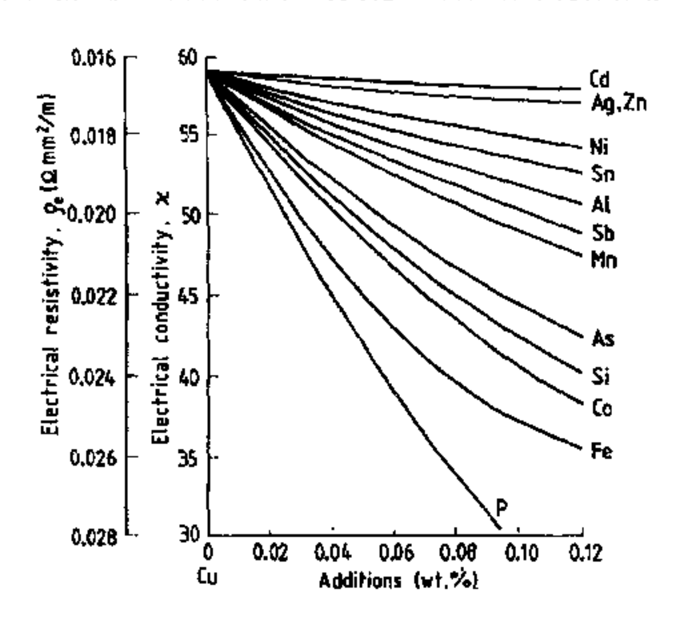


图 6-7　杂质对纯铜的电导率，χ 和电阻率 ρ_e 的影响(Pawlek 和 Reichel，1956)

• p. 298 •

如果异类原子混入铜的结构中，它们可以置换铜原子（置换式结构）或者存在于铜原子之间（间隙式结构）。他们会产生干扰势能，干扰了电场和电子通过基体的运动。因而使

电子的运动受到阻碍，同时导电能力和导热能力也受到阻碍。特别是甚至只有 0.01%的磷、铁、钴的微小污染，就可以明显地降低导电性。加入很少量不固溶于铜的杂质(混合晶体)就会降低导电性。尤其是作为良好脱氧元素的磷明显降低导电性。相反，加入少量能固溶的元素则实际上对导电性没有什么影响，例如：在生产过程中带进的氧，或者存在于晶界中的铅和锌。

高导电铜(E-Cu)的主要性能列于表 6-1 和表 6-10(DKI，1982；Wallbauin，1964)(UNS 号码 C10 000—C15 999)。

表 6-10　非合金和低合金铜[b](不可硬化的和可硬化的)的物理和机械性能[a]

材料	线热膨系数 α(25—300℃) (10^{-6}/K)	导电率 (20℃时)，χ[m/(Ω·mm²)]	导热率 (20℃时) λ[W/(m·K)]	抗拉强度 R_m (N/mm²)	布氏硬度 HB
非合金的：					
E-Cu58	17.7	≥58	394	200—360	45—120
E-Cu57	17.7	≥57	386	200—360	45—120
SE-Cu	17.7	57—58	386	200—360	70—120
SF-Cu	17.6	45—52	300—350	200—370	50—105
不可硬化的：					
Cu-Ag0.1	17	55—57	385	250—360	70—120
Cu-Cd0.7	17	53—56	355—370	340—380	100—120
Cu-Mg0.4	17.6	≥36	240	400—600	110—175
Cu-Fe2-P	16.3	17—38	200—260	300—520	75—145
可硬化的：					
Cu-Be1.7	17	8—18	92—125	390—1380	90—420
Cu-Co-Be	18	25—37	192—239	250—950	70—260
Cu-Cr-Zr	17	26—48	170—320	370—470	120—170
Cu-Ni2-Si	16	10—23	67—120	260—640	70—190

a. 力学性能取决于机械热处理；b. DIN 17 666，Arpaci 和 Bode(1992).

因为其高导热性铜被用作内燃机的热交换器，冷凝器和水箱，加热线圈，化工和啤酒酿造装置。导热性和导电性是相互成比例的。但对于热交换器的热传输而言形成氧化层(防蚀)的影响更为严重，它对导热能力的降低比铜内部的杂质更为严重。

在中性或者在碱性溶液中的抗蚀能力也是重要的(水管)。必需避免生成氧化层或水垢。与空气接触时，与二氧化碳形成碳酸铜为主的保护层(铜绿)。在电气工业中非合金铜作为最终产品用于各种不同的用途。

在氧化性酸中(例如：HNO_3)铜可以被腐蚀。在含氢的还原性气氛中当高于 500℃时含氧铜会因氢而开裂。

$$Cu_2O + H_2 \longrightarrow 2Cu + H_2O \tag{6-1}$$

热水蒸气会使铜沿晶界开裂(形成气泡。焊接裂纹等)。温度高于 1000℃时，氧会沿着晶界扩散进入铜内。

技术性能的基础是 α 铜的面心立方的(f.c.c.)结构在冷和热状态下的良好变形能力(图 6-39)。非合金铜具有低强度和高断裂韧性，例如标准铜：抗拉强度 $R_m \approx 220N/mm^2$，疲劳强度＝$70N/mm^2$，而断裂韧性在室温时为 80—$140J/cm^2$。

· p. 299 ·

铜的冷作硬化不十分高(图 6-8),局部地区可获得高达 90%的压缩量。这种冷变形硬化在低温退火时,因恢复与再结晶得以消除(图 6-9)。凡与强度有关的性能都取决于不固溶杂质的含量,因为它们阻断位错运动。因而非合金和退火铜具有低强度。随着温度升高铜的强度下降(图 6-10),同时电阻率则会增加(图 6-11)。

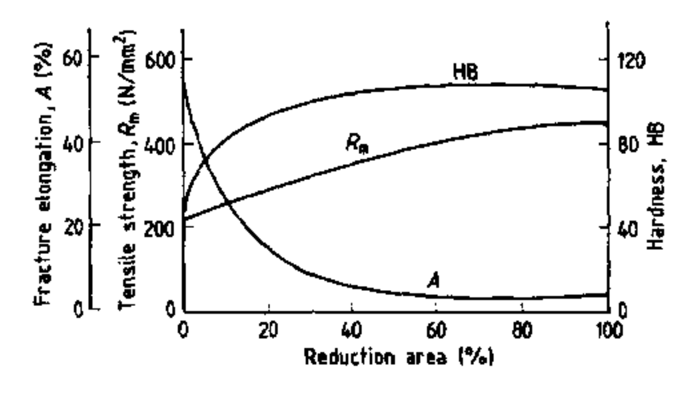


图 6-8　冷变形对电解铜抗拉强度、布氏硬度、断裂伸长率的影响(Bargel 和 Schulze,1994)

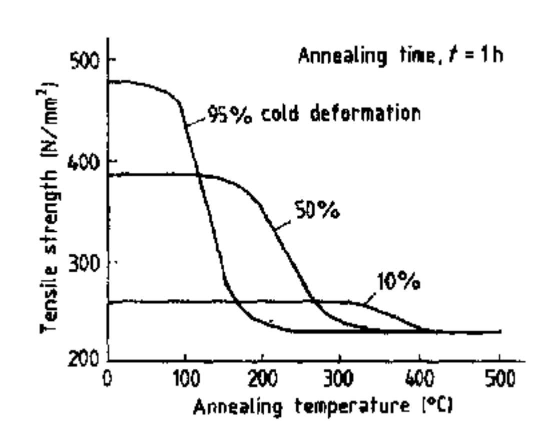


图 6-9　经冷变形后铜在热处理过程的再结晶

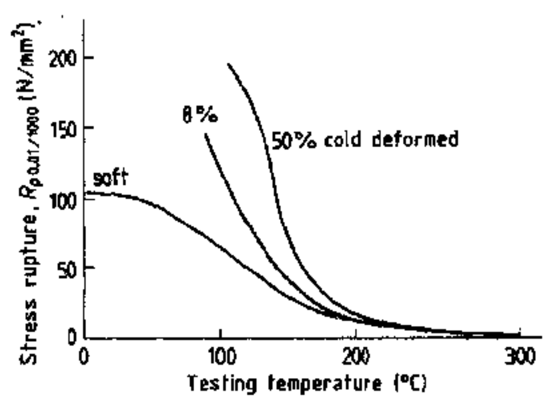


图 6-10　SE 铜经 1000 小时后的应力断裂与温度和变形量的关系(Vobkühler,1955)

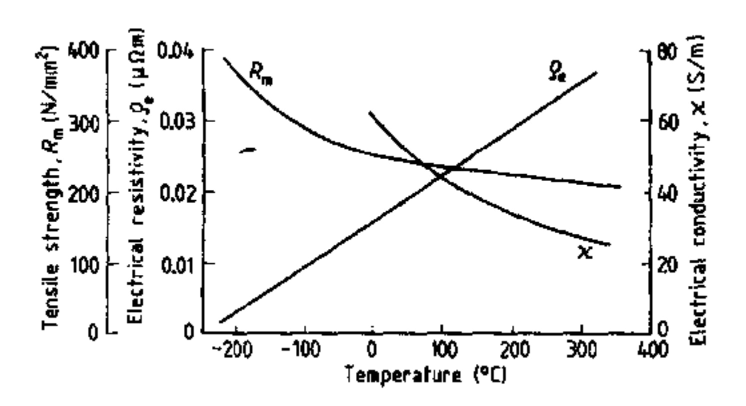
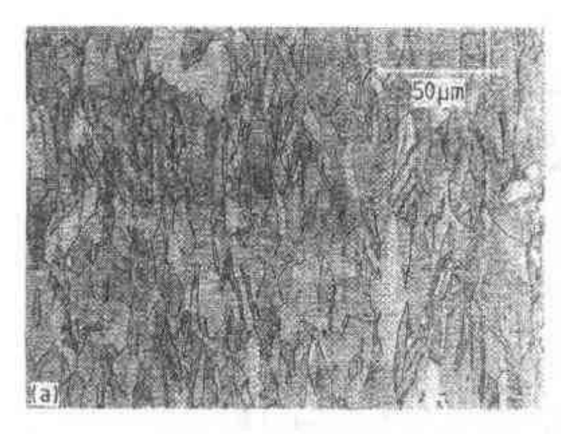


图 6-11　SE-铜的电阻 ρ_e、电导率 χ 和抗拉强度 R_m 与温度的关系曲线(Guillery 等,1991;DKI,1982)

由于它的高导热性焊接铜是困难的。用于熔化连接部分的热量，大量传入被焊材料中去。因此，在弧焊或气焊时只有无氧铜才能避免生成氧化铜或氢与氮的扩散，这种扩散会使材料发脆(Steffens 和 Sierers，1990)。

在变形状态下 SF-Cu 的显微组织都是被拉长的晶粒，它们可以通过退火恢复成粗大的晶粒(图 6-12)。



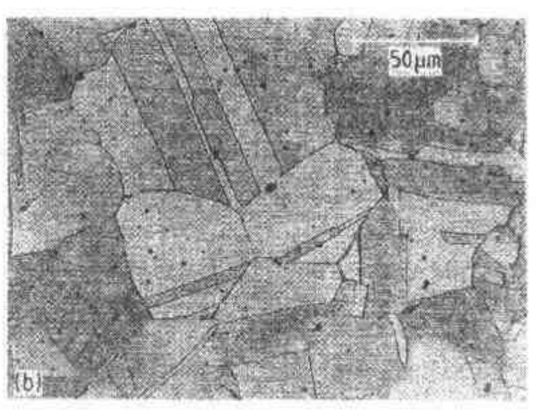


图 6-12 SF-Cu 棒(99.94% Cu；0.024%P)； (a)约 30%的冷变形，被拉长的晶粒，M=500
(b)软化退火后，含有氧化铜的 α 晶粒(球状夹杂物)

6.3.2 低合金铜

低合金铜(约达 5%合金化元素)的导电性只稍有减少，但强度则由于少量合金元素而有明显的增加。这可以通过固溶硬化(银、砷)或沉淀硬化(铬、锆、镉、铁或磷)来实现。形成混合晶体是不利于导电性和导热性的，而形成沉淀则可以获得强度与传导性的最优组合(Gräfen，1991；DKI，1976)；固溶硬化比较小，同时又会降低导电和导热性能。

• p. 300 •

低合金铜用于特殊的电气和工程，例如：整流器片，电焊条，触点弹簧，自动装置等(UNS 号码 C16 000—C19 999)。Cu-Cd，Cu-Zr，Cu-Fe-P 等合金，则用于半导体的电子器件，同时发展了一些新材料如：Cu-Ni2-Si0.7 和 Cu-Ni3-Si1(Ruchel，1989)用作电子仪器上的薄簧片。Cu-Ag 合金用作汽车冷却器，而较硬的含 Be 达 2%的 Cu-Be 合金则用作弹簧和触点。含少量的碲(约达 0.5%)会导致显微组织中存在不均匀夹杂物，这种合金易于用自动切削机床来进行加工。

对铜的强度和导电性(只减少 20%)都有利的低合金化元素包括 Ag，Cd，Cd-Sn，Bo。由于降低导电性较多(降低 20%—50%)少量的 O_2，Sb，As，Si，Fe 和 P(图 6-7)是不大合格的合金元素。有利于提高强度的低合金化元素是 Zr，Cr，Cr-Zr 和 Be(沉淀硬化)。另外，这些合金的强度可以通过热处理来提高。

• p. 301 •

6.3.2.1 不可硬化的铜合金

不可硬化铜合金所含的合金化元素是溶于固溶体内的；这些合金化元素如：Ag，As，Cd，Mg，Mn，Si，S 和 Te，并不都是明显地提高力学性能或降低导电性，而是只对一些特殊

的性能有利(表 6-10)。

少量银可提高淬火后的软化温度,因而也就提高了高温时的强度和蠕变抗力(图 6-13)。砷可以增加冷加工后铜合金的软化和提高了抗气体腐蚀的能力。但会降低其导电性。镉也增加其在高温时的静力和动力强度以及耐磨性。镁也有相同作用。锰增加铜的基本强度和抗蚀能力;与硅和锰一样,碲和硫可以在不明显影响导电性的情况下改善其切削性能。所有以上这些低合金铜只能用冷变形来强化。

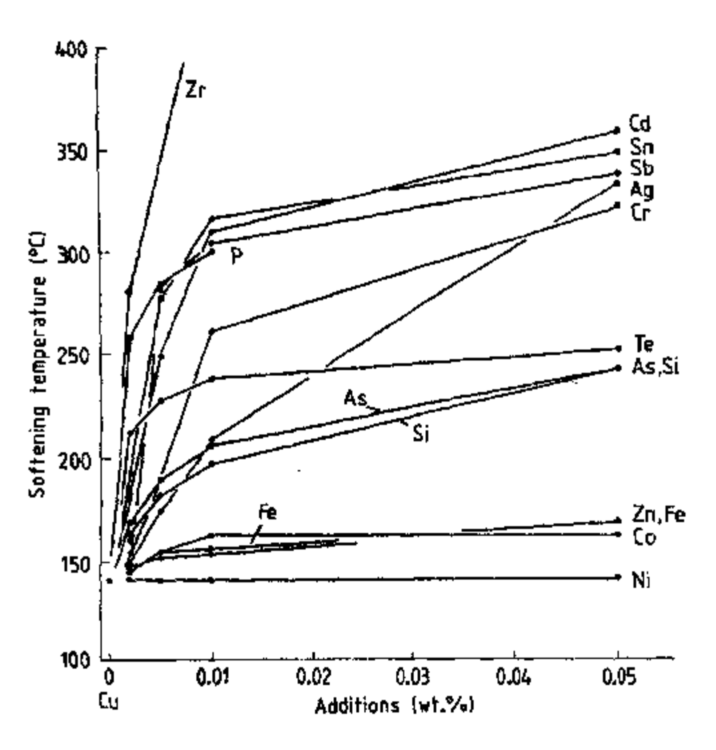


图 6-13 合金元素对 OF-铜软化温度的影响(DKI,1976)。
预处理:冷变形 75%的断面压缩,在 600℃中间退火 0.5h

6.3.2.2 可硬化合金

相对于不可硬化合金,可硬化合金可以用 Be,Cr,Ni 和 Si 等合金元素通过热处理(固溶处理)和沉淀硬化来改善其强度(表 6-10)。在这种情况下,在 α 相固溶处理后(均匀化)通过退火或者回火在两相区 α+X(X=金属中间相)就会形成沉淀粒子(图 6-14)(Fischer,1978)。这些粒子封锁了显微组织和位错的滑移,因而增强了强度,硬度和其它力学性能,可是却会降低导电性和导热性。

• p. 302 •

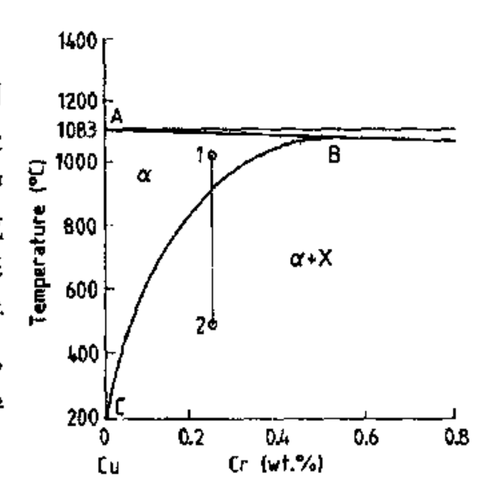


图 6-14 Cu-Cr 合金的沉淀硬化(Fischer,1978)。X=金属中间相;
1. 均匀化;2. 回火

6.3.3 导电用青铜

用于导电的低合金铜合金是根据它们的导电

性而不是合金成分来定义的。它们以导电用青铜这个统一的名称而组合在一起(表 6-11)。由于合金化元素它们除了有尽可能优良的导电性外,也有较高的强度和得到改善的耐磨性(图 6-15),它们可以在户外作为架空线路之用(ASM,1979;DKI,1976)。

表 6-11 具有最低导电值的导电青铜的性能和用途[a]

传导用的青铜	导电率 $\chi(m/\Omega\cdot mm^2)$	抗拉强度 $R_m(N/mm^2)$	成分范围	应 用
Ⅰ (L45)[b] (Cu 至少 99%)	≥48	55—520	Cu-Cd0.5—1 Cu-Mg0.1	导体,接触器,电极支架,短环形回路
Ⅱ (L35) (Cu 至少 98%)	≥36	560—680	Cu-Mg0.3—0.5 Cu-Cd1-Sn1	电极,高压开关汽缸头
Ⅲ (L15) (Cu 至少 96%)	≥18	660—740	Cu-Mg0.5—0.7 Cu Sn2—3 Cu-Sn1.2—Zn1.2	家具,密封垫圈,冷藏箱,衔铁

a. DKI (1976);b. L=导电值。

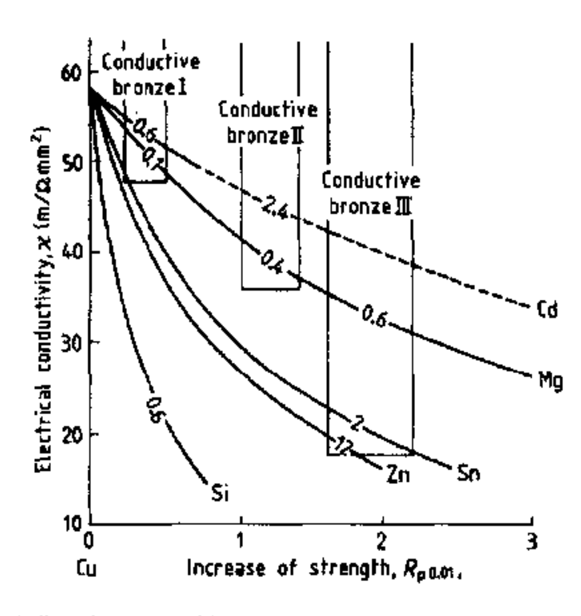


图 6-15 合金化元素(wt%)对铜的强度 Rp0.01 和导电性 χ 的影响(DKI,1976)

6.4 铜合金的性能和特征

除了大量的非合金铜和低合金铜作为导电材料之外,同时还生产了许多铜合金用来做高强度的,比铜便宜的,有专门的或特征性能的材料。许多铜合金能够用变形方法(轧制、拉拔、挤压)生产,或者作为铸造材料(砂型铸造、铁模铸造、压力铸造)。它们的性能一般都会受三个过程的影响而变化:合金化,热处理和变形。

• p. 303 •

根据不同的处理方法,铜和主要铜合金的性能具有很宽的范围。综合列于表 6-12。某些铜合金的导电性和布氏硬度(类似于强度)之间的关系示见图 6-16。在中线之上是硬的低合金化铜合金的领域,它们适用于高强度和高导电性的场合。在中线之下是可时效硬化的铜合金,它们的硬度和导电性可通过硬化处理而得以同时提高。

表 6-12 铜和主要铜合金的物理和力学性能的对比(根据不同处理)

材料	密度 ρ (g/cm³)	熔化温度，凝固范围 (℃)	热变形温度 (℃)	弹性模量 E (kN/mm²)	剪切模量 G (kN/mm²)	比热容 c_p 20—100℃ [J/(g·K)]
Cu	8.93	1083	800—950	100—130	46.4	0.38—0.45
Cu-Zn(黄铜)	8.3—8.8	895—1045	700—850	104—124	40—46	0.39
Cu-Sn(青铜)	8.8	910—1040	700—800	112—128	42—43	0.37
Cu-Ni-Zn	8.5—8.7	950—1100	600—950	125—140	—	—
Cu-Be	8.2—8.7	865—1030	600—900	130—133	51—52	0.42
Cu-Al	7.5—8.2	1030—1080	600—950	105—127	43—45	0.45
Cu-Ni	8.9	1060—1290	620—900	130—165	—	0.38—0.41
材料	线热膨胀系数，α 20—100℃ (10^{-6}/K)	导热率，在 20℃时，λ [W/(m·K)]	导电率，在 20℃时，χ [m/(Ω·mm²)]	抗拉强度 R_m (N/mm²)	断裂延伸率 A_s (%)	布氏硬度 HB
Cu	16.8—17.2	240—385	35—58	200—360	2—45	55—110
Cu-Zn(黄铜)	18.2—20.3	117—240	15—33	240—610	12—50	50—190
Cu-Sn(青铜)	18.2—18.5	65—90	7—12	330—630	6—60	65—200
Cu-Ni-Zn	16.5—19.5	23—35	3—5	370—610	13—45	85—185
Cu-Be	17.0—17.6	113—239	13—27	390—1500	2—35	70—400
Cu-Al	17—18	50—83	5—10	370—730	5—35	90—210
Cu-Ni	16—17.5	30—130	2—6	400—570	14—35	85—190

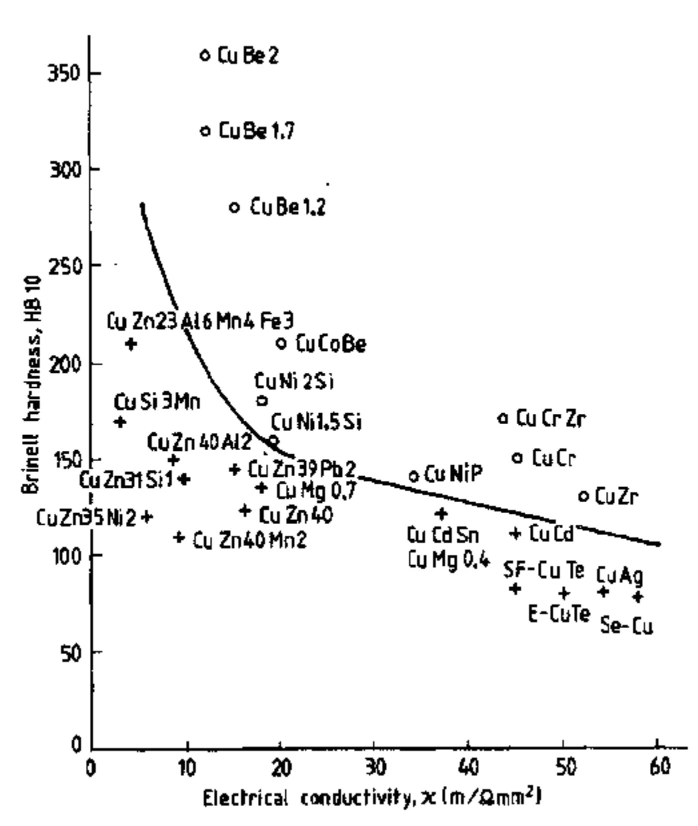


图 6-16 铜合金的概貌。布氏硬度，HB_{10}(强度，R_m)和电导率 χ 之间的关系 ○为硬材料； ＋为拉伸硬化材料

某些铜合金有历史上沿用的名称，如黄铜(Cu-Zn)，青铜(Cu-Sn)，红青铜(Cu-Zn-Sn)，镍-银(Cu-Ni-Zn)和顿巴黄铜(tombac)(由 Cu-Zn5 到 Cu-Zn33)。另外具有特殊性能的专用合金一般都有两个或更多的合金化元素(复合合金)。

6.4.1 铜锌合金(黄铜)

• p.304 •

Cu-Zn 合金(黄铜或特殊黄铜)是最重要的铜合金。黄铜是指其主要元素为铜和锌的合金，为了工艺的目的至少含 50%Cu。

• p.305 •

此外它们可以含有高达 3%的 Pb 以及其它元素，如铝、铁、锰和锡(ASM，1979；DKI，1966，1991a；Beitz 和 Küttner，1987；Wieland，1986)。黄铜可以分成三组：Cu-Zn 合金，含铅 Cu-Zn 合金，含其它元素 Cu-Zn 合金。

加入锌可以提高强度同时使材料较便宜，但也会降低熔化温度，变形能力和导电性。含 Cu 高于 67%的 Cu-Zn 合金常被称作顿巴合金。

这些合金比铜的强度更高是由于固溶硬化的缘故。固溶硬化可提高强度和硬度(图 6-17 和图 6-18)。黄铜已标准化并分成变形合金(DIN 17660；UNS 号码 C20500－C49999)和铸造合金(DIN 1709；UNS 号码 C83300－C87999)两大类(DIN，1991；Covigton 等，1992)。

根据 Cu-Zn 相图(图 6-19)，可以分成不同的两类合金(α 和 $\alpha+\beta$)。含 Zn 量在 37%以下的是单相的均匀的 α 晶体合金(图 6-39)；锌完全溶入铜基体中，这些 α-合金具有良好的

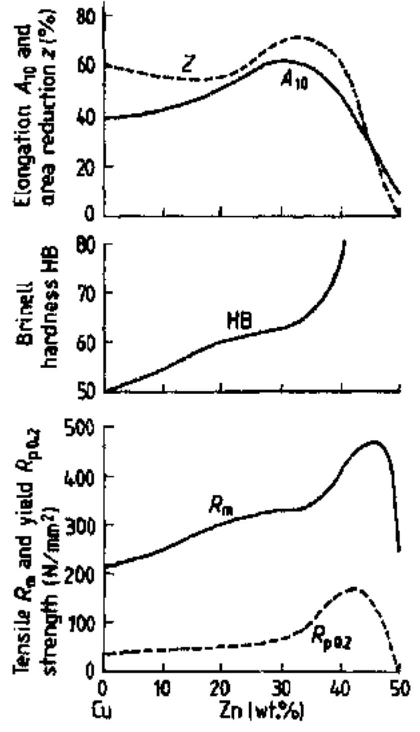


图 6-17 在软化退火状态 20℃时 Cu-Zn 合金的机械性能(DKI，1991a)

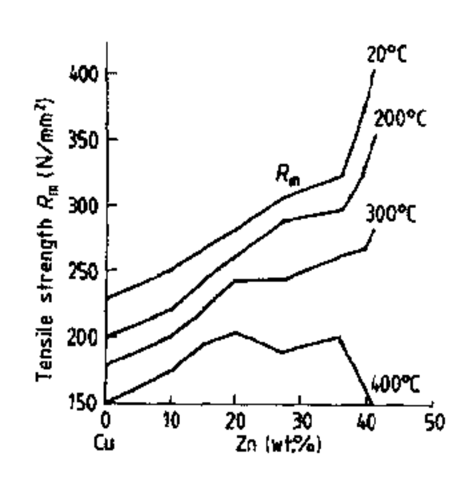


图 6-18 在不同温度下 Cu-Zn 合金的强度 R_m 与 Zn 含量的关系(DKI，1991a)

非切削成形能力，特别适于所有变形工艺，这是因为它们具有位错易于滑移的面心立方结构(f.c.c.)(软黄铜)。随着锌含量的增加强度也增加。含Zn为28%时变形能力最多;Cu-Zn28用于极端的深拉工艺，例如带转边的手柄(lipstick)，袋式打火机外壳、子弹壳等。

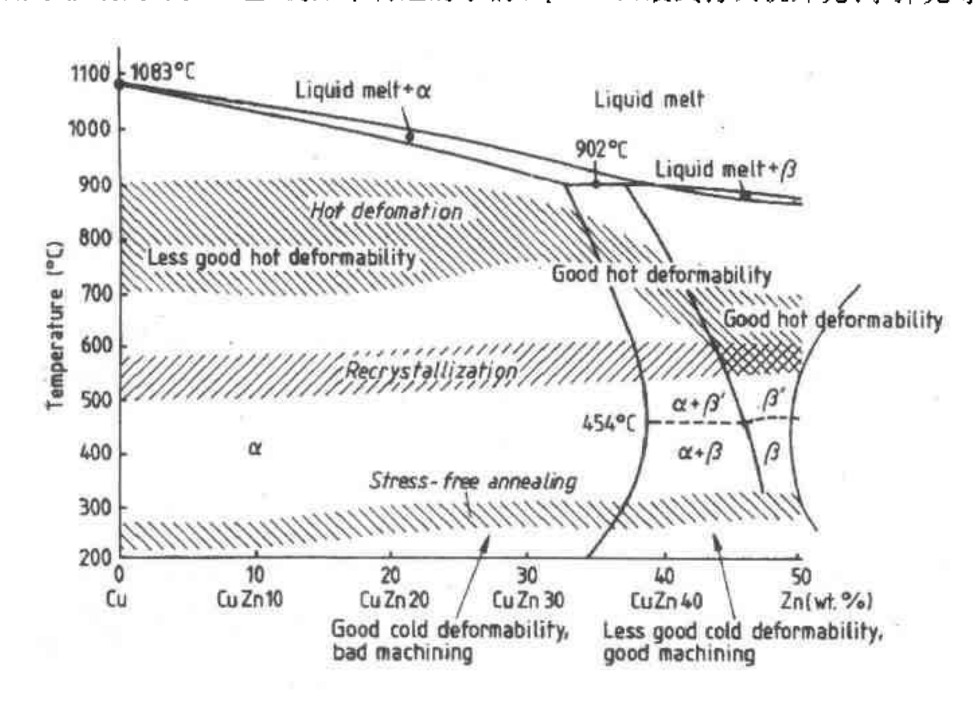


图 6-19　表示 Cu-Zn 合金(Hansen 和 Anderko，1958)和合金的热变形、再结晶、消除应力退火温度区间的铜-锌相图(DKI，1991a)

• p. 306 •

含锌量超过37%就形成非均质 $\alpha+\beta$ 合金(图6-20)。这合金易于切削加工和热变形，但是冷变形困难，因为其位错运动受到阻碍(硬黄铜)。β 相是体心立方结构(b.c.c.)比 α 相脆，这样就导致硬度和强度同时增加而使冲击强度(impact strength)急剧下降。较低的冲击强度和多相组织有利于切削加工，例如：在钻孔，车削，铣削时形成细小的切屑。Cu-Zn44是这类合金中强度最大的，约为 $R_m=540N/mm^2$。

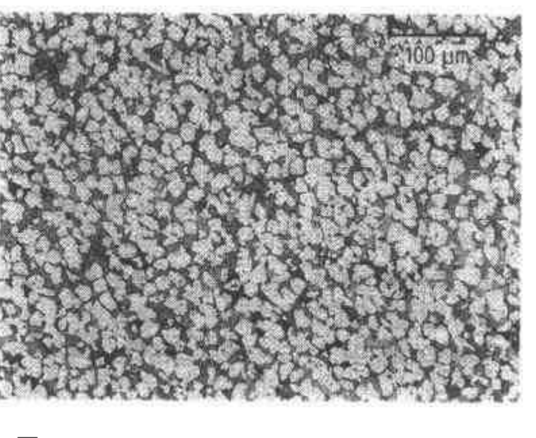


图 6-20　Cu-Zn39-Pb3 压缩断面的显微组织；$\alpha+\beta$ 结构；黑色部分为 β 固溶体

第二组Cu-Zn合金包括含铅的或者铸造用的黄铜，它们都是易于切削的。这些合金或者含有 β 相的脆性颗粒或者含有铅的沉淀，这两者中没有一个是有利于变形的。最好的易切削合金含铅约为1%—2%。所加入的铅(可达3%)并没有与铜熔合，而是以细小的弥散沉淀的形式存在，这样有助于机械加工。就切削加工而言Cu-Zn42-Pb是最好的并只有铝合金才能超过它们[1)]。含铅黄铜多用于精

1) 原文含意不确切，一般的Al合金切削性能不如铅青铜。——译者注

密工程和大批量的车削加工件。

除影响强度外，加入锌也影响材料的颜色。随着锌含量的增加，含5%—15%Zn的顿巴合金由金红色(Cu-Zn5)变为金黄色(Cu-Zn15)，并且黄色的(Cu-Zn37)当增加Zn到(Cu-Zn40)出现β混合晶体就变成红黄色。

两处不同生产工艺的Cu-Zn合金，变形黄铜和铸造黄铜，其若干用途列于下面章节。

• p. 307 •

6.4.1.1 变形黄铜

变形黄铜合金的成分范围是很宽的，约含5% −37%的Zn范围内都为α相，并以片，棒，型，管和线等供应市场(表6-13)。

表6-13 Cu-Zn，Cn-Sn，Cu-Al，Cu-Ni变形合金的物理和力学性能及其若干用途a. b

合金	密度 ρ (g/cm³)	线膨胀系数，α (25—300℃) (10^{-6}/K)	导电性，(20℃) χ[m/(Ω·mm²)]	导热性，(20℃) λ[W/(m·K)]	抗拉强度 R_m (N/mm²)	布氏硬度，HB 10	应用
Cu-Zn10	8.8	18.2	24.7	184	240—350	50—105	顿巴合金，电导体，珠宝
Cu-Zn20	8.7	18.8	19.0	142	270—490	55—145	金属管，深冲件
Cu-Zn37	8.4	20.2	15.5	121	290—610	55—190	夹头，触头，插座
Cu-Zn37-Pb0.5	8.5	20.4	14.7	113	290—540	60—160	挤压型材，轮子，板材
Cu-Zn39-Pb2	8.4	21.1	13.9	109	360—590	85—160	精密零件，光学零件
Cu-Zn44-Pb2	8.4	21.2	16.4	126	380—610	90—180	薄壁件，挤压型材
Cu-Zn28-Sn1	8.5	19.5	14.1	109	≥320	65—100	螺纹管，热交换器
Cu-Zn35-Ni2	8.3	18.0	5.7	46	440—540	120—150	仪器，船用构件
Cu-Zn37-Al1	8.3	21.[illegible]	7.8	80	440—510	125—145	滑动轴承和元件
Cu-Sn6	8.8	18.5	9.0	75	350—650	80—200	弹簧，触点，管道
Cn-Sn8	8.8	18.5	7.5	67	370—690	90—210	化学仪器，牙用材料
Cn-Sn6-Zn6	8.8	18.4	9.5	80	610—760	190—230	弹簧，金属膜
Cu-Al8	7.7	17.0	8.0	67	370—490	90—130	海水装置，阀门，仪器
Cu-Al9-Mn2	7.5	17.0	6.5	54	490—590	110—150	轴承，齿轮，阀座
Cu-Al10-Ni5-Fe4	7.5	17.0	6.0	50	640—740	180—240	冷凝器，化学工业
Cu-Ni9-Sn2	8.9	17.6	6.4	48	340—560	75—190	弹簧触头，插头，开关
Cu-Ni10-Fe1-Mn	8.9	17.0	5.3	46	420—450	70—120	海水装置，螺纹管，板材，仪器
Cu-Ni25	8.9	15.5	3.1	29	≥290	70—100	钱币，金属包覆
Cu-Ni30-Mn1-Fe	8.8	16.0	2.7	29	≥350	80—120	海水装置，管道，冷凝器
Cu-Ni44	8.9	13.5—15	2.0	23	420	85—115	电阻合金，电阻器，线材

a. 取决于热处理和变形的平均值；b. 根据DKI(1991，1992)。

- Cu-Zn5−15是顿巴合金，它具有非常好的冷变形能力，非常高的对大气腐蚀抗力和良好的导电性(用于电气和金属工业，珠宝和钟表)。
- Cu-Zn20-33也是顿巴合金，它也具有良好的冷变形能力，特别适于深拉(用于金属管，乐器，各种深拉部件)。
- Cu-Zn36−37是主要的α相冷变形合金，适于熔焊和钎焊，同时也是抗蚀的(用于：压力部件，灯具，夹板，拉链，触头和电器插座)。

- Cu-Zn40 含有 $\alpha+\beta$ 相和良好的冷和热变形能力(用于各种配件、热压部件和钟表外壳)。
- Cu-Zn36－44-Pb1－3 合金有良好的切削加工性和良好的热变形能力,并具有 $\alpha+\beta$ 相(用于:钟表底板和齿轮,精密机械部件和光学部件,薄挤压件,车削另件)。
- Cu-Zn20－37 合金可以含有附加的合金元素(1%－2%Al,1%Sn,2%Mn,2%Ni 和其它)。这种合金主要用于结构材料、轴承、化学工程、阀门和热交换器。

6.4.1.2 铸造黄铜

铸造黄铜含有 38%－43%Zn 和 1%－3%Pb。特殊铸造黄铜则另外再加入少量的镍,锡和锰。铸造黄铜比较脆不能承受变形,因而在高温下使用所需的不均匀 $\alpha+\beta$ 结构没有被扰乱。它们的熔化范围很窄,一般是没有偏析的。铸造黄铜可用于气体管道和水管的配件,家具的配件,电气工业和所有各种铸件(表 6-18)。

- G-Cu-Zn15(G＝砂模铸造)具有中等的导电性能,对海水有良好的抗蚀能力,并可以钎焊(用于:机械,电气,精密机械和光学仪器的配件)。
- G-Cu-Zn33－37-Pb 合金具有良好的抗蚀能力,有适应切削加工的能力和导电性(用于:卫生设备,电气部件,精密机械的坯料和配件)。
- G-Cu-Zn34－37-Al1－2 合金具有中等的强度和适应切削加工能力(用于:压力螺母,密封垫片和垫圈,船舶用的螺旋桨和阀门部件)。
- G-Cu-Zn15-Si4 合金具有高的抗蚀性和能够焊接(用于:机械,舰船,电气等工业中大应变的薄的部件)。

Zn 的脱溶(脱锌)是 Cu-Zn 合金在水溶液中出现局部腐蚀的一种方式。随着 Zn 的脱溶增加,比较稳定的铜也会从固溶体中沉淀出来,使电化学性质发生变化,而比较不稳定的 Cu-Zn 混合晶体就会进一步被腐蚀。在 $\alpha+\beta$ 合金中,比较不稳定的 β 相首先被腐蚀。使用特殊黄铜可以避免这些问题。

· p. 309 ·

6.4.1.3 特殊黄铜

特殊黄铜是那些含有附加合金元素的 Cu-Zn 合金的名称,例如:铝,铁,锰,镍,硅和锡等,其含量范围为 0.1%－10%,加入附加元素是为了改善抗蚀性,强度,特别是高温强度或一些更为专门的性能。铝增加强度以及改善抗蚀性和抗氧化性。砷和磷也可以改善抗蚀性。磷对铸造合金也有利,因为它可以改善熔体的流动性。铁和锰则改善轴瓦的性能和细化晶粒尺寸。镍改善高温强度和抗蚀性。锡与硅可以改善轴瓦性能和抗蚀性。特殊黄铜主要用于压力螺母、船用螺旋桨、阀门和控制元件、轴承、硬钎焊料、夹具等。

特殊黄铜的强度范围由 300 到 790N/mm² 而断裂率由 45%到 10%。特殊黄铜同时也能铸造和钎焊,其合金牌号、用途和特征是多种多样的(Wieland,1986)(见表 6-13)。

6.4.2 铜镍锌合金(镍银)

Cu-Zn 合金中部分铜被镍所置换则称为镍银合金。它们含有 7%－25%Ni,11%－42%Zn 和 45%－62%Cu(见图 6-21)(UNS 号码 C75 000－C79 999,DKI,1991c;

Wieland,1986)。这一组合金因为加入银而呈银白色,所以被称为镍银。Neusilber,或白铜,Cu-Ni-Zn 合金以高抗蚀性,高强度(图 6-22)和良好的弹性稳定性能为特征。它们在低温下使用也可保持延展性,且它们是非磁性的。同时也可加入锰(0.4%)、铁(0.1%—5%)或铝(0.5%—2%),偶尔也可加入铅(1%—3%)以改善其可切削加工性。

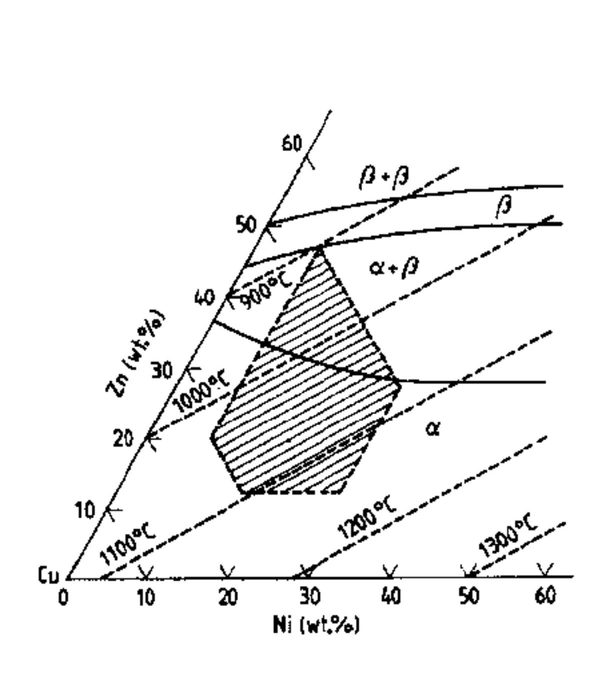


图 6-21 Cu-Ni-Al 三元系的铜角;室温时的等温截面和液面(液溶体)上的等温线。阴影部分为一般合金范围,点直线为等温线,而实线为相界面(DKI,1991b)

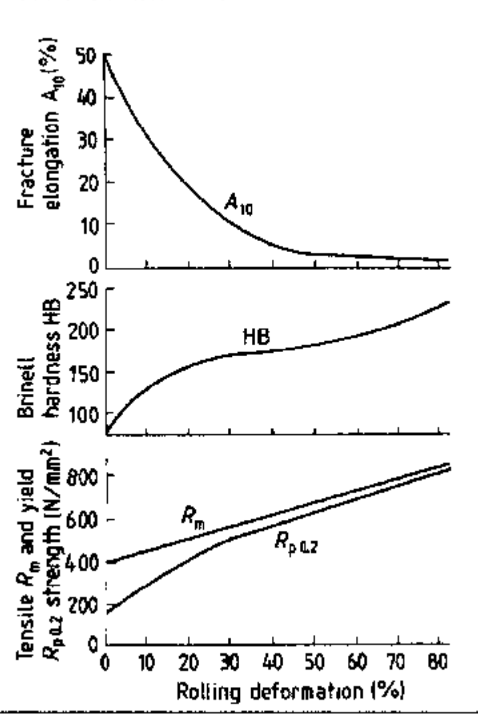


图 6-22 冷变形对 Cu-Ni25-Zn15 力学性能的影响(DKI,1991b)

黄铜和镍银对应力腐蚀断裂是敏感的。在潮湿的地方,特别是有微量氨和水汽的地方,受应力作用或有内应力的部件就会趋向于开裂。这可以通过在 200—300 C退火来避免(消除应力退火,软退火)。

• p. 310 •

Cu-Ni-Zn 合金用作应用性艺术品如刀具,珍宝,乐器或者家具等。此外,它们用于电气工业作电阻器、插头和开关弹簧等,也可用于船舶工业、食品工业和精密机械,或者用作钱币(表 6-14)。

6.4.2.1 变形合金

- Cu-Ni12-Zn24,Cu-Ni18-Zn20,以及 Cu-Ni25-Zn15(见表 6-14)是抗蚀的并适于冷变形(用于刀具、深拉和精密机械部件、艺术品和工艺品、继电器、触头、装配件、隔板)。它仍保留其银白色。
- Cu-Ni10-Zn42-Pb,Cu-Ni12-Zn30-Pb,Cu-Ni18-Zn19-Pb 是含铅的合金有良好的切削性能和热压性能(用于:精密零件,眼镜框架,拉链,钥匙,以及光学与钟表工业等)。

表 6-14 Cu-Ni-Zn 合金的物理和机械性能[a,b]

牌　号	密度 ρ (g/cm³)	线热膨胀系数 α(25—300℃) (10^{-6}/K)	导电性 (在20℃时) χ (m/Ω·mm²)	导热性 (在20℃时) λ (W/m·K)	抗拉强度 R_m (N/mm²)	布氏硬度 HB 2.5/62.5
Cu-Ni12-Zn24[a]	8.7	16.4	4.0	33	340—610	85—185
Cu-Ni18-Zn20	8.7	17.0	3.4	27	370—610	90—185
Cu-Ni25-Zn15	8.8	16.6	2.8	23	390—540	90—165
Cu-Ni10-Zn42-Pb	8.5	19.4	5.3	35	510—590	150—170
Cu-Ni12-Zn30-Pb	8.6	19.6	4.2	33	490—590	155—175
Cu-Ni18-Zn19-Pb	8.8	16.9	3.4	27	430—530	135—160
10A，铸造[b]	8.9		3.4		210	50—60
11A，铸造	8.8		3.0		210	90
11B，铸造	8.8		3.8		310	135—150

a. 可变形合金 DIN 17 663；b. 铸造合金 ASTM，B149，平均值.

6.4.2.2 铸造合金

- ASTM B149 合金 10A，11A 和 11B(表 6-14)是 Cu-Ni-Zn-Pb-Sn 家族中典型的铸造合金(UNS 号码 C97 300—C97 999)。它们非常适于铸造，钻孔和切削加工它保持银白色和抗蚀性(用于电枢、阀门、装配件、铸造艺术品及卫生用具)。

• p. 311 •

6.4.3 铜锡合金(青铜)

Cu-Sn 合金是一种古典青铜，它属于为人类所使用的最古老的合金，并对人类文明史有重要作用。它在所谓青铜时代就已为人们所熟知，约在公元前 2700 年就已用来制造武器，器皿，用具，珠宝和钱币。机械成型的合金最大含 Sn 量为 9%(UNS 号码 C50 100—C54 899；DIN 17 662)，而铸造合金的常规含 Sn 量为 10%－20%(DIN，1991；UNS 号码 C90 200－C94 999 和 DIN 1705)。随着锡含量增加，磨损抗力和化学抗力也增加，甚至在高应变情况下，轴承也表现出良好的摩擦性能。

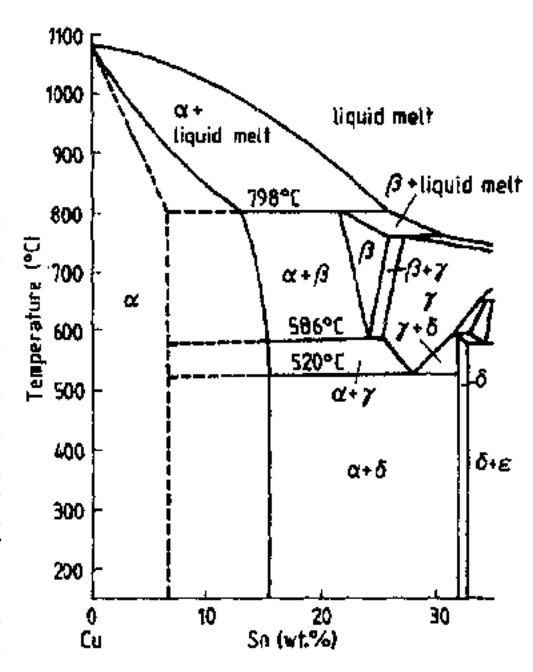
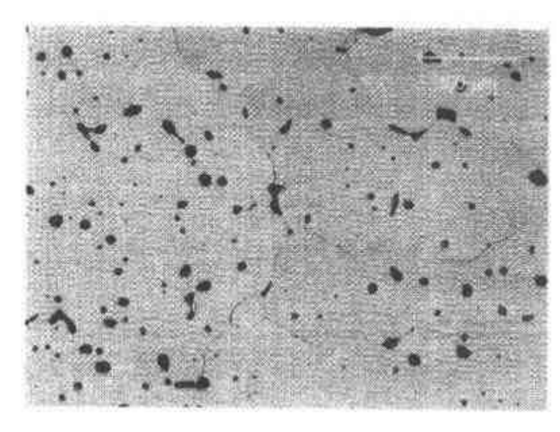


图 6-23 Cu-Sn 相图的铜角。实线对应于标准的退火时间(均匀化)而虚线则对应于工程冷却(快冷)(DNI，1992b)

根据二元相图(图 6-23；Hansen 和 Anderko，1958；DKI，1992b)，含 Sn 量达 14%的锡青铜固态下仍为可锻的 α 相(f.c.c.)(图 6-24)，但由于十分宽阔的凝固范围结果会出现显著的偏析。β 和 δ 相又脆又硬很难变形。


图 6-24 轴承用 G-Cu-Sn5-Zn-Pb 合金连续铸造的显微组织；含 Pb 夹杂物的 α 相

而且在 520℃以下扩散非常慢。因此超过 6% 的 Cu-Sn 合金在凝固以后就存在 α 相和 α+δ 共晶（工程冷却），由于存在脆性相 δ 导致热变形能力急剧下降。在浇铸之前，青铜必需用磷来脱氧但随后在显微组织中就会出现也是很脆的含磷相（Bargel 和 Schulze，1994）。磷增加脆性但提高熔体流动性和抗蚀性。

6.4.3.1 变形合金

变形后 Cu-Sn 合金抗拉强度为 350－700N/mm²，屈服强度为 290－600N/mm²，硬度（HB）为 90－210，伸长率（A_5）20%－7%（图 6-25）；20℃时电导率为 7.5%－12m/(Ω·mm²)（图 6-26），热膨胀（20－200℃）(18.2－18.5)×10⁶ 1/K（DKI，1992b）。它们可用作弹簧、触头、导电簧片（表 6-13）。

· p. 312 ·

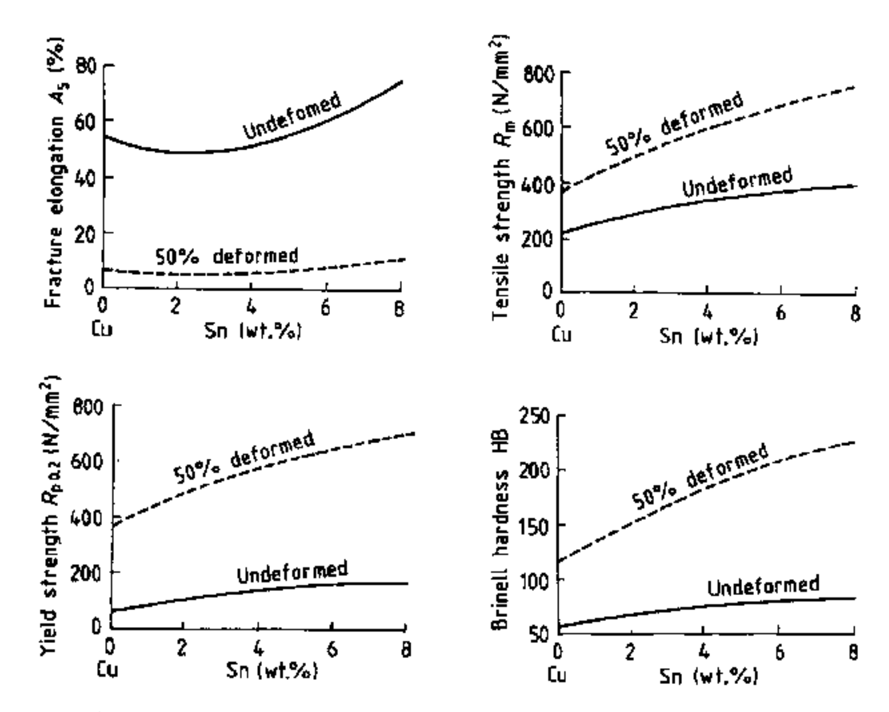


图 6-25 变形 Cu-Sn 合金的力学性能与含 Sn 量的关系（DKI，1992b）

- Cu-Sn2 和 Cu-Sn5 用作螺栓、导电弹簧、触头、插座、线匝、点焊触点（thermi-point）。
- Cu-Sn4 和 Cu-Sn4-Zn4-Pb4 用作导电弹簧和簧片，各种扁条和带材等。

6.4.3.2 铸造合金

含 Sn10%－12%的铸造用 Cu-Sn 合金可用作蜗轮、齿轮、滑动轴承、高压装配件、泵轮。其性能如下：$R_m = 250-300\text{N/mm}^2$，$R_{p0.2} = 100-150\text{N/mm}^2$，$A_5 = 30\%-18\%$，布氏硬度

HB＝70－100(Weisner 等,1982)。其用途如下：

- G-Cu-Sn12，G-Cu-Sn12-Ni 和 G-Cu-Sn12-Pb 可用作结构材料。
- G-Cu-Sn14 具有最高的强度和足够的韧性,可用作齿轮和大应变结构件。
- G-Cu-Sn20 和 G-Cu-Sn25 因为存在 $\alpha+\delta$ 共晶,故又硬又脆,可用来铸钟。

• p. 313 •

对于铸造用的 Cu-Sn 合金进一步增加锡含量到 14％可以提高 α 混合晶体(f. c. c.)的强度,可是由于工程冷却(块冷)在显微组织中出现大量的脆性相 δ(b. c. c.),因而必需通过热处理来加以消除。

图 6-26　在 20－200℃之间 Cu-Sn 合金的电导率 χ 与锡和磷含量间的关系(DKI,1992b)

6.4.3.3　红铸件

红铸件是含有锌和铅的 Cu-Sn 合金。它们含有 3％－11％Sn 和 2％－15％Zn,这两者都改善其铸造性能,减少熔体吸氧的可能性,并且可降低价格。可是,锌降低强度和变形能力。含 Pb1％－5％增强其滑动性能和切削性能。加入 1％的 Ni 可获得较细的晶粒和增加韧性。

红铸件可用作造纸业的压辊,滑动轴承,装配件,船舰,轴套或艺术雕塑品。其性能如下：$R_m=280-270\text{N/mm}^2$,$A_5$15％－18％,HB＝60－75,$\chi=7.5\text{m}/\Omega\text{mm}^2$(Weisner 等,1987)。主要的专门用途是：

- G-Cu-Sn10-Zn,G-Cu-Sn7-Zn-Pb 和 G-Cu-Sn5-Zn-Pb(图6-24)用作轴承的滑动材料。
- G-Cu-Sn10-Zn20 用于抗应力腐蚀件、机械零件的砂型铸造。
- G-Cu-Sn8-Zn7-Pb3 和 G-Cu-Sn4-Zn4-Pb4 用作轴承和压辊的外套。

6.4.4　铜铝合金

铝青铜是化学抗力最优良的铜合金,并且也有高强度。它们最典型的变形材料是 UNS 号码 C60 600－C64 499 和 DIN17 665,而最典型的铸造材料为 UNS 号码 C95 200－C95 000 和 DIN1714(CDA,1982;DKI,1991b)。含 3％－14％Al 的 Cu-Al 合金,提高了对海水、硫酸和盐溶液的抗力和提供好的抗磨损和抗氧化能力。Cu-Al 合金的优异抗蚀性是由于其氧化铝保护层,它形成迅速并在受到破坏时能自行恢复(DKI,1991b)。

含 Al 超过 10％的材料不能变形。根据相图(图 6-27),直到 9％Al 时仍为均匀的 α 相(f. c. c.)(图 6-28)。在低于 565℃时 β 相会转变成共析($\alpha+\gamma$)组织(平衡状态)或通过淬火转变成马氏体组织,其它的合金元素是铁(细化晶粒,导磁性)、锰(抗氧化)、镍(优异的抗蚀性)、砷(对盐溶液的抗蚀性)和硅(提高强度,较好的切削性能)。

• p. 314 •

因为在热变形和铸造状态都有良好的高温强度(图 6-29)。Cu-Al 合金用作蒸汽装配件,导管和阀门。由于高抗蚀性使其用于食品、化学和石油工业、造船、脱盐工厂、海岸工

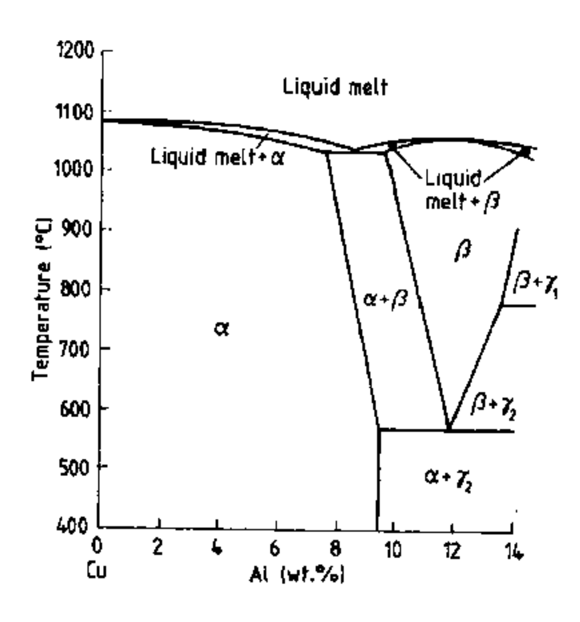


图 6-27 Cu-Al 二元相图的铜角(Hansen 和 Anderko,1958;DNI,1991b)

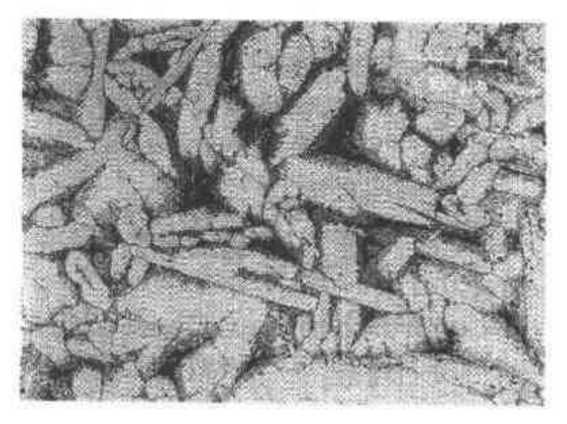


图 6-28 G-Cu-Al9.5-Ni 连续铸造的显微组织;在晶界存在共晶的 α 组织

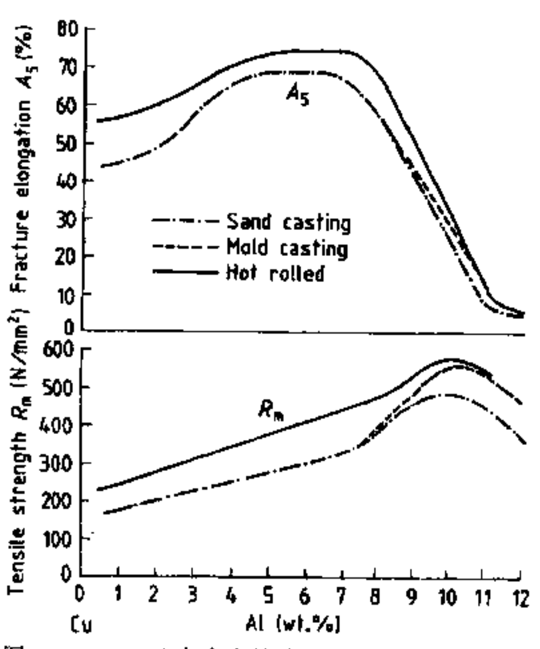


图 6-29 Cu-Al 合金在铸造和轧制状态下的抗拉强度 R_m 和断裂伸长率 A_5(DKI,1991b)

程、电气工业、电站、钱币(表 6-13):

- Cu-Al5-As 抗盐溶液腐蚀(作热交换器)。
- Cu-Al8 或 Cu-Al7-Si2 抗海水腐蚀(用作阀门,螺栓和轴承)。
- Cu-Al8-Fe3,Cu-Al10-Fe3-Mn2,Cu-Al9-Mn2 有良好的高温强度,抗风化和气蚀和抗冲击应力(用作:热交换器,螺帽,齿轮,轴承外套和阀门座等)。
- Cu-Al9-Ni3-Fe2,Cu-Al10-Ni5-Fe4,Cu-Al11-Ni6-Fe5 可以抗腐蚀,抗摩擦和抗气蚀。
- G-Cu-Al10-Fe,G-Cu-Al9-Ni 和 G-Cu-Al10-Ni 是良好的铸造材料和结构材料,它们具有高强度,并且能抗腐蚀和抗磨损。

6.4.5 铜镍合金

Cu-Ni 合金(镍青铜)通常含 Ni 在 2%到 45%之间,为了加强它们的特殊性能加入一些锰,铁和锡,对于铸造合金则加入铌和硅。它们的典型变形合金是 DIN17664 和 UNS 号码(C70 100—C71 999);铸造合金是 DIN17 658 和 UNS 号码 C96 200—C96 999;电阻金属是(DIN17 471;DIN 1991;CIDEC,1972)。

• p. 315 •

铜和镍在周期表中很靠近，并有一些相似的性质（空间点阵为 f.c.c. 结构）。因此，如果两者熔合为合金，在整个相图（图 6-31）范围内会形成完全均匀的 α 混合晶体（图 6-30）。这样的结果是许多物理性能都随着合金元素的浓度而连续变化，这是在电气工程中许多用途的基础。

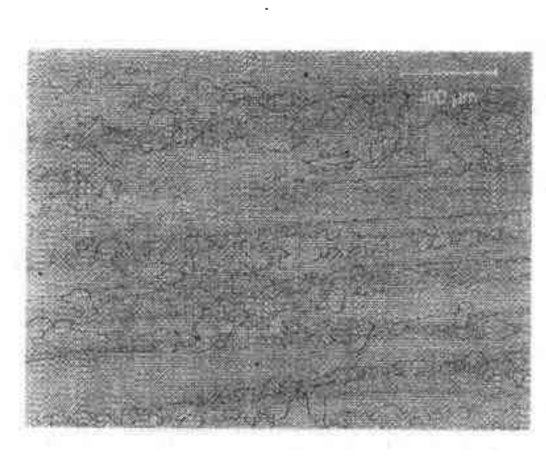


图 6-30 Cu-Ni10-Fe1-Mn：锻制凸轮的显微组织；粗大纤维状晶粒的 α 相

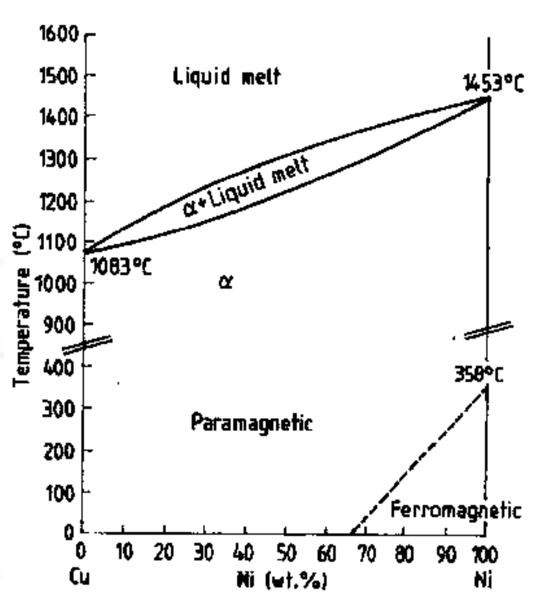


图 6-31 Cu-Ni 二元相图和磁性状态（Hansen 和 Anderko，1958；DKI，1992a）

甚至很少量的镍（1.5%Ni）就使 Cu-Ni 合金的冲击韧性比铜的增加一倍，同时抗蚀性也得到改善。抗蚀的 Cu-Ni 合金其高温强度可与不锈钢相比（DKI，1992a）。这种铜合金的颜色会随着镍含量的增加而变化；在 15%Ni 左右 Cu-Ni 合金接近银白色。

Cu-Ni 合金的物理和力学性能受许多附加合金元素的影响。锰用作熔体的脱氧和改善铸造性能，强度，热硬化（warm-hardening），以及提高强度衰退的温度（temperature of strength degradtion）。铁溶于 α 相中，形成一坚固的惰性层以提高抗蚀性（1.5%Fe 和 2%Mn）。锡首先是增加强度（Cu-Ni9-Sn2），抗磨损能力和防止颜色改变，以及具有良好的弹性稳定性。加入硅会有较好的铸造流动性，高温强度和延展性。对所有含 Ni 量较低（0.5%－4%Ni）的合金，再加入 0.2%－1%Si，由于形成 Ni_2Si 可获得良好的时效硬化。在变形的和焊接用的合金中铅含量必需很低（少于 0.02%Pb），但它可用于铸造合金以提高切削性能（1%－11%Pb）。锌是镍银的主要组成部分（见 6.4.2 节）。铝，铍和铬用于高强度和接触海水的用途。

Cu-Ni 合金有两个主要应用领域：利用它们特殊的电气性能和用作抗蚀材料。

6.4.5.1 专门的电气用途

• p. 316 •

Cu-Ni 合金可用作电阻材料，为此可做成线、片、薄带，型材和板条等，例如：Cu-Ni44

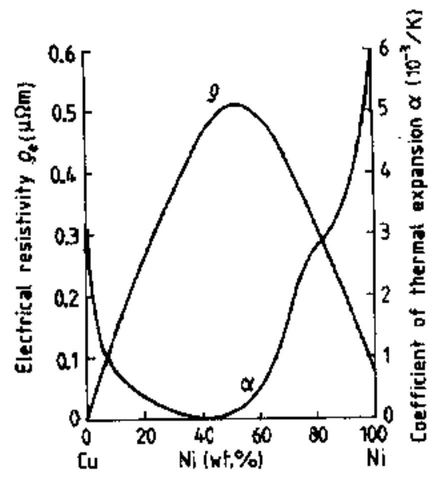


图 6-32　室温时 Cu-Ni 合金的电阻率 ρ_e 和热膨胀系数 α(电阻材料)(Guil-Lery 等,1991)

(konstantan)。通过加入合金元素甚至是镍都可以增加铜的电阻率。大约在 Cu-Ni50 时可达到最大值(图 6-32)。强度和硬度也以同样途径在整个 Cu-Ni 系的成分范围内进行变化;当两个元素都接近合金的中部时强度达到最大值。

对铜的或对铁的热电势也是当 45%Ni 时达到最大值,因此 Cu-Ni44 可用作热电偶材料(Cu/Cu-Ni44 或 Fe/Cu-Ni44)。

电阻材料分成三组:精密测量用电阻(ρ(T)是恒定的),控制用电阻(ρ(T)是可变的)加热和作功用电阻(高 ρ_e)。

- 精密测量用的电阻材料电阻率 $\rho_e \approx 0.4\mu\Omega m$,不随温度而变化;它们为含镍和锰的铜合金如 Cu-Mn12-Ni2(manganin),Cu-Mn12-Al4-Fe1.5(novoco-nstant)和 Cu-Mn-Sn。
- 控制用电阻的 ρ_e 室温时也约为 $0.4\mu\Omega m$,但其随温度变化。它们用作机动车和灯具的启动电阻和点火装置的变阻器电阻。它们包括 Cu-Ni-Mn 合金,Cu-Ni20-Zn20(镍银),Cu-Ni45-Mn1(constantan),Cu-Ni30-Mn3(nickeline),Cu-Mn13-Al3(isabellin)。
- 第三组,加热和作功用电阻为了产生热量必需有高电阻 $Q \approx 0.9-1.5\mu\Omega m$,用于炉子及家庭用具,制动器;它们是含铬、镍的铁合金如 Fe-Cr30-Al,Fe-Ni30。

6.4.5.2　抗蚀合金

抗蚀 Cu-Ni 合金是各种不同半成品的结构材料。铜的抗蚀性可通过用镍进行合金化而得以明显加强,同时还会提高强度。这是因为在大量氧存在的情况下形成覆盖层。这些 Cu-Ni 合金,一般含 Ni 量在 5%－30%之间,并加入铁或锰(图 6-33),能抗海水腐蚀。它们和其它合金一起用作冷凝器,用于海水脱盐工厂(沉积物装置)和船舶。可是这些合金在焊接时有一些问题,会出现焊接疏松。

· p. 317 ·

- Cu-Ni25 用于制造各种钱币。

6.4.5.3　变形合金

变形合金具有下列性能和用途(表 6-13):

- Cu-Ni9-Sn2 有良好的冷变形能力和弹硬性(Spring hard)[用作弹簧触头、继电器、插头、半导体的引线框架(lead frames)]。
- Cu-Ni10-Fe1-Mn 对风化,气蚀和腐蚀有很好的抗力(用于:海水管道和薄板,冷凝器,热交换器,制动器衬垫,海边的构筑物,肋管(rib pipes)。

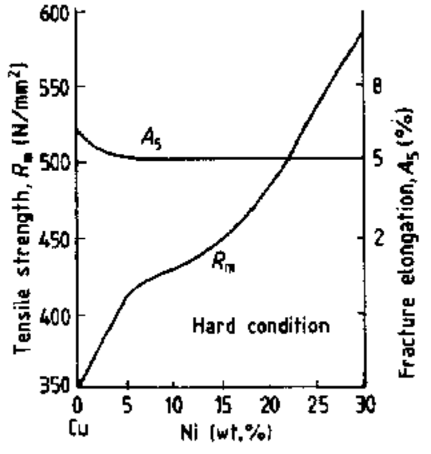


图 6-33　Cu-Ni 合金的抗拉强度 R_m 和断裂伸长率 A_5(DKI,1992a)

· Cu-Ni25 可抗磨损(用于钱币和包覆层)。
· Cu-Ni30-Mn1-Fe 和 Cu-Ni30-Fe2-Mn2 改善了强度和抗蚀性(用作海水管道和冷凝器)。
· Cu-Ni44 和 Cu-Ni44-Mn1(用途和 Cu-Ni30-Mn1-Fe 相同)。

6.4.5.4 电阻金属

· Cu-Ni2,Cu-Ni6,Cu-Ni10 具有低电阻并可软钎焊(用于:精密电阻和加热线材)。
· Cu-Ni23-Mn 和 Cu-Ni30-Mn 可抗腐蚀和抗水垢(用于:电阻器、启动器、变阻器)。
· Cu-Ni44 和 Cu-Ni44-Mn1 有良好的冷和热变形能力(用于:控制用电阻器、热敏元件和加热线材)。

6.4.5.5 铸造合金

· G-Cu-Ni10 和 G-Cu-Ni30 对腐蚀,风化,气蚀有良好抗力,并有良好的焊接性能和切削性能(用于:造纸机械、造船、化学工程、泵、装配件、搅拌器、电站和食品工业)。

6.4.6 含硅,铍,锰或铅的铜合金

6.4.6.1 硅青铜

有二种重要的特殊 Cu-Si 合金,也就是 Cu-Si3-Mn1 和 Cu-Si2-Mn0.5。硅有脱氧效应并能提高强度和抗蚀性;锰改善高温强度和抗磨损性(Schimpke 等,1977)。这些材料特别用于冰箱工业、热交换器、电枢和抗化学腐蚀铸件。

6.4.6.2 铍青铜

铍青铜含有 0.6%－2.8%Be,这种材料易于冷加工,并通过 Cu_2Be 的沉淀而硬化。相图(图 6-34)中表示出通常使用的 Cu-Be 合金的三个相:α 相(f.c.c.,有良好的变形性),β

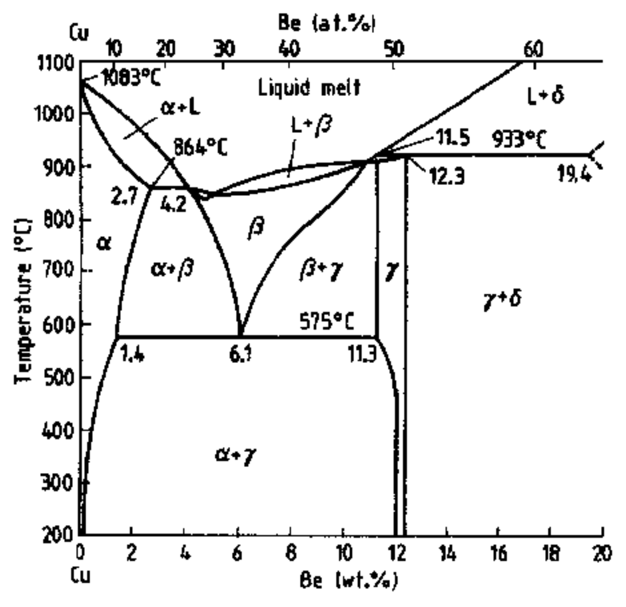


图 6-34 Cu-Be 二元相图的铜角(Hansen 和 Anderko,1958;Dies,1967)

相(b.c.c.,共析分解)和γ相(b.c.c.,脆的金属间化合物)。

在铜合金中铍增加力学性能和可硬化性,但减少导电性和导热性。可以用其它合金元素替代而减少铍的含量。例如锆,钴,硅或银。通常加入少量镍(0.5%Ni)或钴以减小晶粒长大,银防止表面氧化和提高导电性,而铅则改善切削性(Heller,1976)。

·p.318·

Cu-Be 合金是所有铜合金中最硬的。它们具有高强度和高导电性(图 6-35),最重要的和普遍应用的合金 Cu-Be2 具有最高的强度。在经硬化的状态 R_m 可达 $1500N/mm^2$(约为其它铜合金的三倍)。Cu-Co-Be(2.4%-2.7%Co,0.4%-0.7%Be)适用于要求良好的导电性的用途,其电导率 $\chi=28m/\Omega\cdot mm^2$(约为铜的一半)。

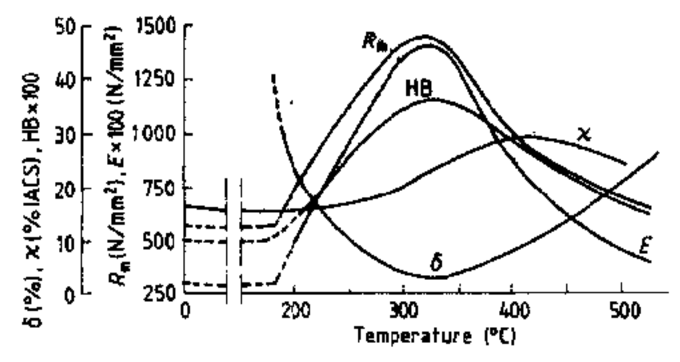


图 6-35 退火温度对冷轧 Cu-Be2 的抗拉强度 R_m,弹性模量 E,伸长率 δ,电导率 χ,布氏硬度 HB 的影响。退火时间为 10h(100%IACS=58.0MS/m)

由于在硬化状态导电性仍有 $10-20m/\Omega mm^2$,这些 Cu-Be 合金主要用于电气工业。如铁道用的户外线路、天线、继电器触头、簧片、钎焊抗电极、轧机轴承、齿轮、模具、抗磁材料、防火花工具等。

- Cu-Be1.7 和 Cu-Be2 具有高强度,抗磨损性和良好的导电性(表 6-15)。
- Cu-Co2.5-Be0.5 和 Cu-Co1.5-Ag1-Be0.4 具有高导电性和好的强度。

表 6-15 铜铍合金的物理数据(沉淀硬化后的最硬状态)与高导电无氧铜对比[a]

性能	符号	单位	OFHC-Cu	Cu-Be2	Cu-Co2.5-Be0.5	Cu-Co1.5-Ag1-Be0.4
熔点(固相线)	T_m	℃	1083	865	1030	
密度	ρ	g/cm^3	8.96	8.25	8.75	8.72
弹性模量	E	N/mm^2	125 000	130 000	133 000	132 000
剪切模量	G	N/mm^2	46 000	51 000	52 000	
20℃时导电性	χ	MS/m	59	12.7	27.5	28.5
		% IACS	101.7	22	47.5	49.1
20℃时导热性	ρ_e	$\mu\Omega$ m	0.017	0.078	0.038	
20℃时电阻系数	λ	W/(m·K)	393—460	113—126	209—239	
20—200℃时线热膨胀系数	α	1/K	16.2×10^{-6}	17.0×10^{-6}	17.6×10^{-6}	17.6×10^{-6}
20℃时比热容	c_p	J/g K	0.385	0.418	0.418	
屈服强度	$R_{p0.2}$	N/mm^2	40—430	200—1200	140—900	140—840
抗拉强度	R_m	N/mm^2	150—450	450—1500	390—1000	250—910
延伸率	δ	%	5—40	5—35	10—25	8—25
硬度(维氏)	HV	N/mm^2	400—100	900—4000	700—2600	750—2600
循环 10^8 次疲劳强度	R_D	N/mm^2	<180	250—340	210—250	

a. Heller (1976).

6.4.6.3 锰青铜

锰青铜可抗海水腐蚀并十分稳定。Cu-Mn 合金是铸造材料，用作船舶的螺旋桨。

6.4.6.4 铅青铜

铅青铜含 5%－28%Pb，4%－10%Sn 和少量镍、锌、铁和锑(Schimpke 等，1977)。标准为 DIN 1716，易于切削和钻孔所有的滑动轴承材料中它的散热能力最高并有良好的制动性能。

· Cu-Pb25 用作铸件尤其是柴油发动机的动态应力轴承。

· p. 319 ·

6.5 铜基合金的生产工艺和产品

由于它的材料综合性能，尤其是它优异的导电性加上良好的力学性能和抗腐蚀性，所以铜是电气技术的主要材料。现在在铜的总产量中已有超过一半用于电气工业(图 6-5)。这种趋势正在稳步增加。(Metallgesellschaft，1993；DKI，1982)。

根据其专门的要求和用途，铜合金半成品和最终产品，可以分成五大类：

(1) 高导电铜合金，尽可能多的保持其良好的导电性，同时提高其力学强度。

(2) 结构材料，具有高抗蚀性和显著提高其力学性能，结果会使导电性大幅下降。

(3) 接触材料，由于它良好的导电性和抗蚀性，因而具有低的接触电阻。

(4) 电阻材料，有意提高其电阻率，并要尽可能不受温度和环境的影响。

(5) 其它非常专门化的电气用途。

6.5.1 在电气工程和电子学中的用途

· p. 320 ·

对用于电气和电子工业的铜合金及元件，愈来愈要求其具有高的电导值、方便地弯曲和软化，以及良好的承受加工能力。但是任何一种材料都不可能满足所有这些条件。因此开发了一大批各种各样的铜合金，它们的性能符合相应的要求，以适应各种不同的用途。

铜最初是在非合金化的条件下制成电缆、线、索、条、带、片和其它元件以用于电气工业。由于电子学工业小型化的发展，铜在这个领域应用的增长并不太高，但在电能领域中则可以预期将会有进一步的增加(Arpaci 和 Bode，1992)。

在电气技术主要领域内一些典型的和用途广泛的铜及铜合金概括如下：

6.5.1.1 导电材料

对于导电材料而言，除非常高的导电性外，对其综合性能也是感兴趣的，高抗磨损性和高抗蚀性，低磷导率，不触发火花(sparks are not struck)，适当的强度，良好的导热性等各个方面的优点都是需用的。作为一种传导材料铜也具有最优的价格与价值比(price to value relation)(Metallgesellschaft，1993)。

设备装配和传输用的电缆绝大部分都用 E-Cu58 和 E-Cu57，以及 OF-Cu，SE-Cu，Cu-

Ag0.1,Cu-Ag0.1-P 等来制造。有两种不同的首选用途,第一是粗铜线作固定的设备装配用导体,第二是多股绞合电缆则用于可移动的场合。多股绞合电缆适用于经常出现高弯曲应力的场合(例如:升降装置的导体,绕组的导体和专门的弹性绝缘电缆)。

用于大电流的和输配电能的电缆(例如:公共配电,大型工业,供应大型用户,挖泥机,采矿机械,吊车,电焊机)主要用 E-Cu58 和 E-Cu57 来制造。固定装配用的电缆其铜线最大横截面积为 $16mm^2$(直径为 4.5mm)而多股绞合线的最大横截面积可达 $630mm^2$(直径 28mm)。为了接触良好,它们被覆盖上一层很薄的锡或银(在表面不形成氧化物)。

导电索和导电用扁条以高强度导电青铜来制造(表 6-11),包括 Cu-Mg0.4,Cu-Ag0.1,Cu-Ni2-Si 和 E-Cu58 等(表 6-10);它们也有各种不同的截面,以便于良好的装配。电气用的粗大条材的截面形状经拉拔和挤压而成(圆柱形,带凹槽的)。在传输设备中最常用的是 E-Cu57 圆形驱动导线。

对于接地系统(例如避雷针),铜杆和铜片的截面积通常可达 $50mm^2$,或用包 20%铜的铜带或包锌的钢材。接地避雷针采用铜包铜、锡或锌包铜或纯铜是为了获得高抗蚀性。

大型的机械、变压器、发电机和电动机的绕组则用软状态的 E-Cu57 经拉拔成矩形或空心截面而成(内孔是用水或气体冷却之用)。在使用过程中其温度经常有显著变化的导体或在高温下工作的导体选择含 Ag,Cr 或 Zr 的低合金铜来制造(例如:Cu-Ag0.03,这是因为它们有良好的高温强度(表 6-10)(Guillery 等,1991)。

• p.321 •

仪器和设备的各种零部件所用的线圈,是用圆导线做的(例如:电动机的定子和转子,电磁铁,继电器,电流变压器的扼流线圈)。这些线圈均用玻璃、纸或虫胶进行绝缘,沿着导体的圆形,扁平形或矩形截面绝缘层的厚度约为 0.02—6mm。这些线圈都是用软状态的 E-Cu58(表 6-10)来制造。

通信网络所用的导线(高频和低频),通常由直径 0.4—0.8mm 的二根对称的导线构成,所有这些导线和电缆通常用 E—Cu58 来制造。对于无线电远距离通讯,除光纤玻璃外铜合金是首选导线。高频传输在许多情况下需要同轴的或空心的导线;微波的传输则用矩形空心截面的 Cu-Zn30 或管状的 E-Cu57,E-Cu58。

集成电路(IC)的传输网络用厚度为 10—100μm 的纯铜制造。为了提高集成化程度,导电板的两面都需要安装元件(表面安装固体组合元件,SMD 技术)。因此做成一种具有金属芯片的多层包覆板(例如:Cu-Invar-Cu)(Arpaci 和 Bode,1992),或者采用铜喷涂工艺(见 6.6.7 节)。

电气导体的连接可用机械固定螺栓或用钎焊与熔焊将铜和铜合金两者紧固而成。(Steffens 和 Sievers,1990;Ruge,1991)。但由于热传导和热膨胀,铜的焊接和钎焊是困难的,并且会将杂质和脆性带入材料内部。

6.5.1.2 结构材料

电气设备或开关装置的结构件通常是用能兼顾导电性和强度的铜合金加工而成。(例如:连接支架,开关,夹具和连接螺钉)。对低强度的用途,常用变形铜合金或铸件(砂模或铁模),对高强度用途则倾向于使用硬状态的铸造 Cu-Cr 合金,或 Cu-Cr-Zr,Cu-Ni2-Si 的件以及硬状态的 Cu-Ni3-Si。

开关装置、电炉、变压器等导电用的圆线和扁线用 E-Cu57,SE-Cu 或 Cu-Ag0.03,Cu-Ag0.1 合金的圆线和矩形线来制造。铝导体通常都包覆一层铜以形成抗氧化表面和使整个截面电流分布较均匀。

6.5.1.3 接触材料

在所有线路中连接都是需要的,它们的电阻必须尽可能的低。这可以通过下列两种方式获得:采用无氧的表面或具有高的接触压力。

静态连接可用螺钉,焊接或钎焊(用于线、丝、扁条等的夹压连接)。插接(例如:用于家用的、汽车的或电子的器具)使用 Cu-Zn37,Cu-Zn39-Pb2 或 Cu-Sn6 等,面连接弹簧则用 Cu-Ni9-Sn2 或 Cu-Co2.5-Be0.5(具有高的抗弛豫性)。

对于滑动连接(例如:换向器,电动机或家用电器),则用硬状态的非合金铜 E-Cu57;另外一种可供选择的是低合金铜,用在需较高抗热性和抗磨性的场合。例如:Cu-Ag0.03,Cu-Ag0.1,Cu-Ag0.3-P,Cu-Cr 或 Cu-Cr-Zn 等合金(Guillery 等,1991)或者采用含有石墨的烧结铜。

· p. 322 ·

纯铜插接主要用于大电流的电力技术装备上并都在不同介质中使用(例如:空气,压缩空气,SF_6,油,真空等等)。对高能连接可以采用一些铜的复合物,例如:烧结的 CuW(具有很高的抵抗分解强度)或者沉淀硬化的铜合金,诸如 Cu-Cr。纯铜或镀银的铜,或 Cu-Ag 和 Cu-Cr 合金用作隔离开关,而继电器和接触弹簧则用 Cu-Sn6 或 Cu-Be2(具有高抗弛豫性和高抗蚀性)。

经常选择纯铜(E-Cu58 或 SE-Cu)作为带贵金属覆层触头的基本材料是因为它的高导电性。Cu-Zn10-37 或 Cu-Sn6－8 合金用于低电流设备则是因为它们适当的导电性和高疲劳强度。

6.5.1.4 电阻器金属

电暖器和电炉等需用电阻材料来产生热量。其导线和线圈是用不同的铜合金来加工的,例如:Cu-Ni2,Cu-Ni6,Cu-Ni10,Cu-Ni23 和 Cu-Ni30-Mn,其电阻率约为 0.05－0.5Ω·mm^2/m。

电阻器金属,例如:Cu-Ni44(constantan),Cu-Mn12-Ni(manganin),Cu-Mn13-Al3(isabellin)和 Cu-Mn12-Al4-Fe1(novoconstant),可在 400℃以下用来测量电阻或用于自动化的控制线路(Fischer,1978)。它们具有比加热材料更高的电阻率(超过 0.5Ωmm^2/m),较小的热膨胀和良好的温度稳定性,即在很宽的温度范围内保持电阻与温度间的线性关系。

6.5.1.5 其它电气用途

一些专门用途的铜及铜合金根据其特殊的性能综合如下:

半导体支座(芯片支座)用低合金铜如:Cu-Fe2-P,Cu-Zn0.5 和 Cu-Sn0.15 等来制造。这是因为它们具有高的导电性和导热性。它们连接和传导电流,并起散热片的作用。

超导体涂上一层铜衬垫就易于加工成细丝导线。由于高纯铜和 Cu-Sn 合金具有力学的,电气的和热的稳定性,故被用来围绕在超导细丝导线外面。(多股超导细丝可拉拔至直

径约 5μm)。化合物超导体 Nb_3Sn 细丝导线内可达 6000 股而合金超导体 Nb-Ti 细丝导线则可达 100 股。如果超导体局部破断,外面的铜涂层可在短时间内转接电流的传输。

使用 Cu/Cu-Ni 包覆超导细导线可以稳定地防止复合超导体内部的涡流(整体直径为 0.4—1.2mm 左右)。这种包了铜的导线可以容易地加工成非常细的细线。这种类型的超导体做成的磁性线圈,其磁场高达 10T 且十分均匀。

金属点焊和滚缝焊的电极必需有高导电性、良好的传热,以及与被焊材料相焊倾向要低(不会相互粘贴 nopaste over)。另外也需要有高的强度和硬度,为的是可以达到高压力,并且在多次点焊后电极不会变形。因此采用 Cu-Ni2-Be,Cu-Cr,Cu-Co2.5-Be0.5,Cu-Ni2-Si,Cu-Be2 和 Cu-Be1.7 等合金,对于要求较低的也可用 E-Cu。

• p.323 •

连接两根不同金属的导线所产生的热电势可用来测量温度的差值,例如 E-0.58 和 Cu-Ni44 构成的热电偶可测量从低温到 400℃的温度,其热电势为 4.25mV/100℃。

热双金属可作电流回路的开关,并根据温度的变化实现断路。用这种方法在电流通过时,两种金属带会有不同的延伸,所以受热的金属就导致开关打开。Mn-Cu10—18-Ni10—16 和纯铜这两种金属带复合起来就可实现这种动作。

由于铜和铜合金的高变形能力,可以用深拉工艺将其加工成各种箱子和零件。用深拉法制成的 Cu-Ni9-Sn2,Cu-Ni30-Mn1-Fe,Cu-Zn0.5 以及更多的是 Cu-Zn37 等铜合金箱子或盖板,可用来保护对机械敏感的零件(mechanically sensitire part)或用来屏蔽电磁场。这些合金制成的箱子和盖板用于石英振荡器,频率过滤器,继电器等,另外也用于轻型悬挂件(light suspenders),开关接点,插入式接点(plug contacts)和高频空心导体(Arpaci 和 Bode,1992)。

6.5.2 铜的半制品

在铜矿山或选矿厂,用来生产最终产品(例如:轧板,棒材,圆形螺杆)的金属是经铸造成为半制品以备后续工序之用。现代,这些铸锭主要用立式的,连续的或半连续的挤压机进一步加工,使这些半制品在形状上与片材,带材,管材和型材相类似。导线用的铸锭叫做线焊(Wire bars),它们是在敞开的水平模中生产的。一种新的生产方法是完全连续铸-轧工艺,由整炉熔体直接轧成线坯(Cast wire)。

6.5.2.1 板材和带材

轧制用的板锭要预热至 800—950℃左右并热轧至约 10—20mm 厚。淬火后,剪边并在冷态下进一步轧制。经若干次轧制后达到所要求的厚度。再下一步就是要获得规定的压下率,通常需要中间软化退火(均热处理)以避免形成明显的结构(各向异性)和随之而来的高强度。经过热处理后(软化退火或硬化),冷轧或冷变形的板或带进行酸洗以获得清洁和光滑的表面。板和带要求有一定的硬度,强度和表面质量。最后,这些半成品裁成规定的标准长度和尺寸,而其材料性能则根据取样测试而定。

6.5.2.2 管材

用不同的加工工艺可以生产出各种规格的铜管。无缝管是用圆铸锭(棒状)生产的。它

们在高温下用带有芯桿的挤压机挤压成管子。对于预压管(pre-loressed tubes)的加工则采用带有交叉轧辊的另一种工艺(穿轧 piercing),这种方法是将棒状铸锭加热,变形并穿过芯桿的顶部。然后跟着在轧机(Jung 和 Matucha,1993)、粗拉机或拉管机(Richter,1993)上进行冷变形。

·p.324·

铜合金管需要中间软化退火(均热),它对变形,表面质量和尺寸公差有明显的影响。由于其良好的延展性,非合金铜管的变形率可达 99%。非圆形截面管材也是采用挤压随后进行轧制或拉拔的方法来制造。纵向焊接和螺旋焊接的管材则用经过轧制的铜带来制造。

具有最普通的商用形状和尺寸的管材是含铅的黄铜,例如:Cu-Zn39-Pb3(Diehl,1991),它们有良好的切削性能和抗蚀性,并适于热加工和锻造。含有附加合金元素并且是结构均匀的黄铜管和棒(冷或热变形的)具有良好的切削加工能力,中等的或高的抗拉强度,得到改善的抗蚀性和优异的抗摩擦性能(tribological)。因此,它们(以及它们制成的零件)具有广泛的用途,例如:轴承、衬套、齿轮零件、阀门导管。

用来生产薄壁管材的最普通的无铅黄铜是 Cu-Zn37,它易于抛光,有良好的抗蚀性,适于喷镀和易于机械加工。因此这种管材用于珠宝和家具制品,自来水管道配件,照明装置和灯具,卫生设备等。

6.5.2.3 棒材和型材

和管材的情况一样,棒材和型材也是将坯料在热压温度预热后通过热和冷变形来加工的。经挤压后的粗截面棒材和型材要在拉伸机上拉拔或在轧机上轧制以获得它们的最终长度。在这方面用得最多的含铅或无铅黄铜是 Cu-Zn39-Pb3 或 Cu-Zn37。

6.5.2.4 线材

对于电气工艺用途而言,线材是最重要的铜和铜合金半成品。铸造的线锭或经挤压的线桿加热至热轧温度,然后经几个轧制道次减少到中间尺寸(大多数为 6—8mm 直径)。这些热轧线坯(经过酸洗和漂清)在高速多重拉伸机上拉伸至直径 2mm 左右(最高速度可达 1500m/min)。为了生产非常细的和表面质量高的线材,在最后拉伸操作之前,经过预先拉伸的线坯表面必需进行清理,一些非常细的线材可以拉伸到直径只有百分之几个毫米(DKI,1982)。

一些轧制工艺过程已从经济上和技术上得到改进。线端用冷压焊(cold pressure welding)连接是连续加工的基础。如果采用 SE-Cu 无需中间退火可将铜线的断面减缩达 99%。对于非常细的丝则需中间退火,因为在拉伸过程中破断的危险性加大了。

·p.325·

在大型铜矿山常用集成化的铸-轧工艺来生产线材。在此情况下,线桿无需另外加热,同时因含气量和含氧量较低而使线材质量得以提高(Wincierz,1975)。熔体从浇铸炉(casting furnace)流入冷锭模中[轮式铸造(casting wheel)],经几道次轧制后轧至中间尺寸约为 6mm 直径。采用这种方法,在控制好气氛的情况下生产出来的高质量 OF-Cu 导线具有高导电性,低再结晶温度和光滑的表面。

用于 OF-Cu 的另一种线材加工工艺是浸入成型法(dip forming),将铜芯浸入无氧铜熔体中;在其四周结晶的结果使直径增加,所形成的铜线在无氧的气氛中或在真空中冷却,然后和通常一样连续进行轧制和拉伸(Diehl,1991)。用这种工艺可以生产纯铜的、低合金铜的、锡青铜、镍银、黄铜和红黄铜线材,这些产品可以满足最高的使用要求。

标准的和专门的线材主要用于所有的电气工艺零件,眼镜框架和拉链工业。在要求接触良好的地方,就将铜线做成线匝(wire-wraps)和终端导线(termipoiut wires)的形状,例如:计算机和电子线路的连接器所用的锡青铜(不论其表面是裸露的还是镀锡保护的)。面其它类型的连接则用镍银的异型线材,例如标准的铁道导轨,拉链用的线材以及要求特殊表面质量和保护的光学专用线材(Diehl,1991)。

6.5.2.5 热锻件

锻件是经过变形的铜半制品,它们经模锻或自由锻成型后再进行热或冷变形而成。零外一些铜的模锻件则是经热压后再跟着进行冷压而成。经冷压后获得显著应变的零件具有较高强度和比较光滑的表面,其表面可与软退火铜的表面相比美。与铸件相比较,模锻件具有致密的显微组织,相应地也有高导电性和良好的力学性能,特别在锻件中的高形变部分。

高导电铜在中性或还原性气氛中加热至 790℃以进行变形,而含氧铜和黄铜则加热至 900℃。模锻需要昂贵的模具,因此它适用于在电气工业、装配加工工业和运输工具工业中的大批量生产,如电气连接件、终端和开关、调温阀和水阀、机械传动装置的同步环和变速拨叉(Diehl,1991)。

自由成型锻件只在生产少量产品时才是经济的。其坯料是挤压桿料,虽然对于大型锻件需要预成型。经预成型的锭料在炉子中均匀加热至锻造温度即 800—950℃之间。然后在锻锤机(hammer mill)或在水压机上用简单的工具进行变形。例如:伸长,展宽,冲孔,切割或弯曲。自由成型锻件的精度不及模锻件(尺寸的允许误差较大),但能够生产较大的高强度和良好表面质量的零件。

6.5.3 铜铸件

· p. 326 ·

根据其用途非合金铜铸件可以分成两大类:主要作非电气用途的铸铜[G-CuL35,低导电性,L 表示电导率以 m/(Ω · mm²)计算],以及具有高导电性和高纯度的导电铜(G-CuL45 和 G-CuL50)。对用熔焊或硬钎焊的电气连接件,首选是 G-CuL50(表 6-16)。

对于需要有高温强度,细晶粒尺寸和不渗漏气、水的铸造材料,其技术规范一般都要求在纯铜中加入 1%—2%的合金元素。这些标准的铜铸件(G-CuL35 或 G-CuL50)仍然有良好的电导率,至少为 35 或 50m/Ω · mm²(表 6-16)。

铜铸件的强度和硬度相对较低,尽管如此,这些铸件仍具有其它重要性能(表 6-17)(即:高导电性,良好的抗蚀性,充分的延展性和易于合金化)。因此,许多合金元素可以使用,例如:锡、锌、铝、铅、镍或铍,它们可单独地或综合地加强铜的某些性能或者满足一些给定的要求。这些铜铸件(表 6-18)具有例如:高的静态和动态强度,良好的高温强度,高硬度,得到改善的抗磨损能力,优异的抗蚀性,良好的滑动特性,以及部分地提高的铸造性能。

铜铸件主要有三个应用领域:传导材料,轴承材料,以及抗应力腐蚀的结构材料。

表 6-16 用作传导材料的纯铜铸件(砂模铸件)[a]

牌号[b]	合金成分(wt%)	导电性(m/Ω·mm²)	导热性 20℃时(W/m K)	屈服强度(N/mm²)	抗拉强度(N/mm²)	断裂延伸率(%)	布氏硬度	应用
G-Cu*L*35	Cu98 (Zn,Sn)	≥35	≥178	45	170	25	42	冷却元件,密封圈,家具等
G-Cu*L*45	Cu99.8	≥45	≥314	40	150	25	40	电气技术零件,开关元件
G-Cu*L*50	Cu99.9	≥50	≥348	40	150	25	40	触头零件 传导零件
G-SCu*L*50	Cu99.9	≥50	≥348	40	150	25	40	

a. 最小值,DIN 17655; b. G=砂模铸造;*L*=导电性;S=熔焊和硬钎焊。

· p. 327 ·

表 6-17 铸造铜合金的物理性能[a]

合金组	密度(g/cm³)	熔化温度范围(℃)	导电性(20℃时)[m/(Ω·mm²)]	导热性(20℃时)[W/(m·K)]	线热膨胀系数 25—300℃(10⁻⁶/K)	比热容[J/(g·K)]	弹性模量(kN/mm²)
非合金铜铸件	8.9	1083	35—50	170—335	17	0.38	110
Cu-Sn 铸件	8.6—8.7	820—1010	6.2—7.0	54—59	18.5	0.36	93.5—98
Cu-Sn-Zn 铸件	8.7—8.8	840—1045	6.5—8.5	56—71	18.0—18.8	0.38	90—93
Cu-Zn 铸件	8.5—8.6	880—940	10—15	65—90	19—20	0.41	93—98
Cu-Zn 特殊铸件(黄铜)	8.2—8.6	850—900	4—9.5	34—60	18.5—20	0.42	100—106
Cu-Al 铸件	7.5—7.6	1025—1050	2—8	50—60	16—19	0.46	113—121
Cu-Pb-Sn 铸件	8.7—9.5	845—1050	6—8.5	54—71	18.5—19.3	0.34—0.42	78.5—85
Cu-Cr 铸件	8.9	1075—1085	45	295	18	0.38	110—130
Cu-Ni 铸件	8.9	1105—1240	2.5—5.5	29—59	15—16	0.38	123—145
Cu-Ni-Zn 铸件(镍-银)	8.9—9.0	1010—1180	3—4	23—33	17—19	0.42	128—137

a. 根据 ASTM 和 DIN 标准.

· p. 328 ·

表 6-18 铸造铜合金的力学性能[a]

合金组 材料举例	屈服强度 $R_{p0.2}$ (N/mm²)	抗拉强度 R_m (N/mm²)	断裂延伸率 A_5 (%)	布氏硬度 HB 10/1000	密度 ρ (g/cm³)	应用
铜-锡铸件(青铜)						
G-Cu-Sn12	140	260	12	80	8.6	
G-Cu-Sn12-Ni	160	280	14	90	8.6	轴承,齿轮,滑板与滑块,抗蚀、防腐和成穴
G-Cu-Sn12-Pb	140	260	10	80	8.7	
GZ-Cu-Sn12-Pb	150	280	5	90	8.7	
GC-Cu-Sn12-Pb	140	280	7	85	8.7	
G-Cu-Sn10	130	270	18	70	8.7	

续表

合金组 材料举例	屈服强度 $R_{p0.2}$ (N/mm²)	抗拉强度 R_m (N/mm²)	断裂延伸率 A_5 (%)	布氏硬度 HB 10/1000	密度 ρ (g/cm³)	应　用
Cu-Sn-Zn 铸件(红铸件)						
G-Cu-Sn10-Zn	130	260	15	75	8.7	
G-Cu-Sn7-Zn-Pb	120	240	15	65	8.8	轴承，齿轮，滑板与
G-Cu-Sn5-Zn-Pb	90	220	16	60	8.7	滑块，抗蚀，防腐和
G-Cu-Sn2-Zn-Pb	90	210	18	60	8.7	成穴，衔铁
Cu-Zn 铸件(黄铜)						
G-Cu-Zn15	70	170	25	45	8.6	结构材料，板，线，
G-Cu-Zn33-Pb	70	180	12	45	8.5	灯具，齿轮，轮子，
GD-Gu-Zn37-Pb	120	280	4	75	8.5	起重装置，螺母
GK-Cu-Zn37-Pb	90	280	20	70		
GZ-Cu-Zn35-Al1	200	500	18	120	8.6	
GZ-Cu-Zn34-Al2	260	620	14	150	8.6	
GZ-Cu-Zn25-Zl5	480	750	5	190	8.2	
Cu-Al 铸件						
G-Cu-Al10-Fe	180	500	15	115	7.5	
G-Cu-Al9-Ni	200	500	20	110	7.5	结构材料，抗蚀，螺
G-Cu-Al11-Ni	320	680	5	170	7.6	母，轴，蜗杆，齿轮，
GK-Cu-Al8-Mn	200	450	30	105	7.5	轮子
Cu-Pb 铸件						
G-Cu-Pb5-Sn	130	240	15	70	8.7	机械零件，轴承，泵，
G-Cu-Pb10-Sn	80	180	8	65	9.0	衬套
G-Cu-Pb15-sn	90	180	8	60	9.1	
Cu-Ni 铸件						
G-Cu-Ni10	150	310	18	100	8.9	船用构件，水暖装
G-Cu-Ni30	230	440	18	115	8.9	置，矿渣设备，泵，搅拌器
非合金铜铸件						
G-CuL35	45	170	25	42		电与热导体，开关，
G-CuL45	40	150	25	40	8.9	接触器，短循环回
G-CuL50	40	150	25	40		路，电极支架，密封垫，汽缸头

a. DIN 1705，1709，1714，1716，17 655，最小值；b. G＝砂模铸造，GK＝冷模铸造，GZ＝离心铸造，GC＝连续铸造，GD＝压力铸造，L＝电导值。

6.5.3.1　传导材料

电导值符合规定范围的非合金铜和低合金铜是作为传导材料来使用的(电导率为 45m/Ω·mm²(L45)和 50m/Ω·mm²(L50)；表 6-11)。以不同的形状用作所有种类的传导元件，例如：开关，导体，接触器和电极支座。另外强度较高的 Cu-Zn 铸件也可作传导之用，例如：G-Cu-Zn15，其 $\chi=15\mathrm{m}/\Omega\cdot\mathrm{mm}^2$，或者 G-Cu-Zn40-Fe，其 $\chi=10\mathrm{m}/\Omega\cdot\mathrm{mm}^2$。这

些材料也具有良好的导热性，因而可用作例如，电枢，密封垫圈和冷却装置。

6.5.3.2 轴承材料

轴承材料必需满足许多不同的要求(Pfestorf 等，1985)，它们被统称作‘滑动性能’，许多铜铸件都有良好的滑动性能，因此非均质的 Cu-Sn，Cu-Sn-Zn，Cu-Pb-Sn 铸件都可用来做轴承、滑板、齿轮、滑块、烧结盘(sintered disk)，它们运转时需用润滑油或干润滑剂(dry lubrication)。采用离心浇铸法或挤铸法生产旋转对称的铸件是经济的。

轴承的重要标准是它们的磨损和滑动性能；铜铸件的这两种性能都是优异的。Cu-Pb-Sn 铸件(G-Cu-Pb10-Sn)和 Cu-Sn 铸件(G-Cu-Sn12)一样，都有良好的滑动和紧急运转特性(emergency run)。

Cu-Sn 轴承的显微组织为软的 α 基体混有硬的细小弥散的共晶(δ 和 β 相)。在离心铸造或挤铸法时细小弥散的共晶高速凝固，使其分布更加均匀和致密，因而会产生较大的摩擦体积(volume fraction)，所以这种铸造材料与砂模铸造的材料相比较有显著的改善。加入铅有利于在使用混合润滑时获得较好的紧急运转性能。此时材料含有硬的基体和软的弥散粒子，这样使嵌入性得到改善。

6.5.3.3 结构材料

与轴承材料相较，结构材料需较硬和均质的铸件；如 Cu-Zn 或 Cu-Al。对这类应用通过合金化提高强度和因均质结构获得好的抗蚀性是重要的。均需用 G-Cu-Zn37-Pb，G-Cu-Zn34-Al_2，GZ-GK-Cu-Zn25-Al 和 G-Cu-Al11-Ni 等合金(表 6-18)。Cu-Ni 铸件用于船体结构，木工工程，化学工业，海水脱盐工厂，装配件，泵，以及用于要求在低温时能承受温升冲击(elevated impact)如电冰箱工业。

• p. 329 •

与铸铁生产相似，铜铸件可用各种模具和压力工艺来生产。主要根据经济因素来决定采用砂模(简号为 G)、或者镍模(GK)、或者离心铸造(GZ)、或者挤铸(GC)或者压铸(GD)工艺。但是生产 5kg 的与 50T 的产品、其容器、重量、型芯和铸模都是十分不用的。

为了延长铸模使用寿命和精度，采用带保护套的壳型铸造，石膏型铸造，以及用陶瓷模或金属模(例如：G-Cu-Zn15-Si4)来进行精密铸造是适宜的。为了获得均匀的显微组织、一致的壁厚和最好的纤维流线(fiber sequence)，做模具时必需将那些特殊材料的铸造特性考虑进去。

铸件表面的不平整度取决于铸造工艺，典型的数据是：砂模铸造 $R_a=18-80\mu m$，在防护套中铸造，$R_a=4-20\mu m$ 和精密铸造 $R_a=1-7\mu m$。铜合金的收缩，根据工艺和材料长度的不同约在 1.2 到 2.1%之间(Weisner 等，1982)。

由液态金属与一个固态金属零件组成的复合铸件是用热镶嵌(shrinking)，轧制，浇铸或夹压(clamp)等方式将液态金属围绕在固态金属周围。这样接合需要有凹槽(notch)，切口(groove)或粗糙表面，同时也需要金属扩散(如：铜与铜的或铁的覆盖层)，或者加入中间过渡层(如银，锌或锡)，以增加两者之间的扩散。

6.5.4 烧结铜

用铜粉可以生产出特殊形状的具有良好滑动性能且低磨损的烧结块(表 6-19)。

表 6-19 各种加工方式的烧结铜与熔炼铜的性能[a]

加工方式	硬度	抗拉强度 (N/mm^2)	延伸率 (%)	密度 (g/cm^3)
铸造	40—50	150—195	15—25	8.9
熔化,锻造,轧制,软化退火	>50	195—235	>38	8.93
熔化,轧制,80%变形	100—110	430	10—12	8.93
冷压粉末(600 MPa),600℃烧结	45	140—155	3—4	7.6
冷压粉末(300 MPa),600℃烧结	<40	—	2—3	6.9—7.0
300℃粉末热压(800 MPa)	100—110	245—295	10—20	8.9
400℃粉末热压(1500 MPa)	120—150	295—345	—	8.9
冷压粉末(300 MPa),900℃(烧结),90% 热变形,退火	40—50	195—245	<35	8.9—8.93
冷压粉末(300 MPa),900℃烧结,热锻,50%冷变形	100—110	345—390	10—12	8.9—8.93

a. DKI (1982).

• p. 330 •

电解法生产的铜粉为枝晶状颗粒,而用水喷雾法生产的铜粉为球状颗粒。这些具有不同颗粒尺寸的铜粉可以与其它金属粉末或金属氧化物压合或轧合而成,例如滑动触头。另外一种工艺则是烧结。在低于熔化温度进行烧结时,由于扩散、蒸发和塑性变形而使经过压制的压块得以强化。含 10%—30%Zn 的 Cu-Zn 合金,也可热压和烧结(ASM,1979;DKI,1982)。烧结金属都会有微孔隙。这种铜可以用作气体和液体过滤器及自润滑轴承,因为相互连通的微孔隙网络有大量贮存润滑剂的容积。这样的过滤器可用来减压使气体均匀分布或防止爆炸性气体的返回起爆(back ignition)。

Cu-Sn 粉末合金最常用作自润滑轴承并在其孔隙中填充润滑剂。这种轴承是用 90% 的喷雾铜粉和 10%的喷雾锡粉或用其它铜合金粉末经烧结而成。将铜,锡或青铜粉末与金属氧化物或硅化物混合并烧结,可成为高摩擦系数材料,并可用作表面涂层。

烧结的摩擦片可以替代有机物摩擦片,用于制动器和离合器。烧结摩擦片不会象有机物摩擦片那样放出致癌的物质而污染大气。

经过改进的喷雾-烧结工艺能生产烧结青铜(铜锡)的摩擦盘,用在需要最高韧性的地方,例如船用齿轮箱(Diehl,1991)。烧结盘也可用于公共汽车和卡车的自动传输离合器,或用于重型农用运输工具贮油罐的夹紧装置(Clutche)或用于起重机和提升机的制动器,它们的功能包括高摩擦值,低磨损,良好的导热性和紧密的结构。

烧结轴承通常是用含石墨或不含石墨(0.2%—2%C)的铜锡合金(9%—11%Sn)来制造(SINT-B50,-B51,-C51)。它们能抗腐蚀和低噪音。是制造精密机械和内燃机的标准材料(Pfestorf 等,1985)。

6.5.5 非切削工艺制品的加工

铜及其合金的良好变形能力是非切削工艺加工的基础。铜只需小量润滑便很容易变形。低的变形力,易于形成的润滑油膜,以及表面气化层的良好延展性在这里共同起作用。

非合金铜的热变形通常在 550 和 600℃之间完成,在此温度区间材料处于动态再结晶状态,因而不会产生永久性的强化。但实际上所有的热变形过程,例如轧制、挤压和锻

造，都可以在超出很宽的温度范围内进行。铜是一种理想的热变形材料。至于铜合金其热变形温度会更高一些，并且根据强度要求变形力也会高一些。

• p. 331 •

材料的冷作硬化会随着变形的进行而增加，并且继续变形的可能性也随着减少（在显微组织中有更多的位错）。铜的冷变形一般是在室温下进行的。但在当总变形功转变成熟时（快速变形），大变形量工件的温度可达到再结晶的范围。随之，材料就软化。生产铜半成品（板、带、丝、桿、型、管）用轧制和拉拔工艺。铜和铜合金的进一步加工则需用不同的工艺技术；例如，切削、深拉、伸延、轧制和流压（flow pressing）入大型或空心模中。

铜及铜合金产品的加工可以用连续变形方式也可用单件变形方式。连续变形（减少板坯的厚度）可以在冷态下进行（冷轧、深拉、镦粗，压制，压花（coining），流压（flow pressing）模锻，线材和型材轧制）也可在热态下进行（热轧，锻造，挤压）。冷变形所需的变形力比热变形的为高，但可以获得更好的表面质量。一般说来，那些具有均匀 α 结构的铜合金最适于冷变形，而非均质结构的铜合金（例如：Cu-Zn 合金中 $\alpha+\beta$）如果其中有一相（β）在高温时较软的话则更易于热变形。单件变形往往采用包括中间退火的不同工艺（例如：弯曲，深拉，拉延，宽展和压制等），这取决于材料的强度（Wieland，1986）。

6.5.6 热处理与退火

软化退火可以将部分的或全部的加工硬化消除因而有利于进一步变形。f. c. c. α 铜无需中间退火可以达 25%－90%断面收缩率的变形度。铜的最低退火温度约为 200℃；软化退火通常在 400 到 500℃之间进行。如果有添加剂和合金元素，由于合金的再结晶温度较高退火温度就需要大大提高。采用较高的温度较短的退火时间是可能的，但会形成较多的气化皮和晶粒尺寸较粗大。

根据预先冷变形程度，铜及铜合金的再结晶温度通常在 500 和 600℃之间（见图 6-9）。有内应力和变了形的晶体结构改变成新的无应力的结构。这一过程随着时间和温度的增加可以观察到三个阶段；恢复，再结晶和晶粒长大（见本丛书第 15 卷）。

对于铜和许多铜合金，消除应力退火温度较低，在 200－300℃左右，退火时间为 0.5h。与此同时结构被弛豫和位错部分消失（多边形化），但晶粒尺寸并无变化。

铜及黄铜的扩散退火在非常高的温度下进行（但低于熔化温度），约为 700－900℃（图 6-19）。由于扩散（原于位置变化），可能使杂质完全溶入固溶体中去并使材料变得更软和导电性更好。这种状态有利于热变形（锻造）。

随着温度增加，强度降低和变形更易，但所形成的气化皮也明显增加，导致金属损失和表面粗糙。由于这个原因，铜和黄铜的热变形温度通常定为 800 到 900℃之间。较低的温度可获得较细的晶粒尺寸。如果要求较好的表面质量，就可以选择较低的变形温度（型材，模锻件和锻件）。

• p. 332 •

如果想得到光亮的表面，铜材就需要在还原性气氛（不会氧化的）的炉子里进行退火，例如，铜丝在连续炉中的软退火。

当含氧铜退火时（高于 560℃），为了防止氢脆，在还原性保护气氛中必需将氢排除掉，保护气氛必需是中性的或微氧化性的（DKI，1982）。对于非合金铜冷却或淬火速度并

不重要,但对某些铜合金则必需加以规定。

6.5.7 金属切削

铜的切削加工对工具的磨损比较厉害。铜及某些软的铜合金易于粘刀(paste)和使刀口钝化(smear),切削工具的锋刃需要高的抗磨性和强度。因此最常用的是高速钢和硬金属。金刚石工具不会粘刀,但只能用于小工件和精细加工。与钢的切削力相较,铜的切削力较低。

软铜的表面质量很大程度上取决于刀刃的几何形状和切屑的形成。在切削过程中,切屑发生塑性变形并变得又硬又韧,这样在切削软铜的时候会引起问题。铜合金中含有铅,碲,硫和硒(表 6-18)会形成短切屑,故这些合金可用自动机床进行切削加工。此外,需要使用导热润滑剂,例如:含有或不含硬金属添加剂的油类。

所有的金属切削工艺都可用于铜合金,例如:车削、钻孔、刨平、磨削、铣削、锯切、攻丝,但必需注意软铜材切屑所形成的形貌(DKI,1982)。

6.5.8 铜基材料的回收

材料发展的目标之一是节约现有的基本原材料。通过更好利用原材料,通过节能生产都可以节约铜,但最终要通过不同途径有意识地回收来节约铜。单一金属的废屑(或能分选成不同材料的废屑)可直接回到材料循环圈中。

高熔化温度可将金属废屑中的有机物烧掉并作为渣浮游在金属熔体中,由于其密度很低,故很容易将它清除掉。通过熔化铜可以得到精炼。包含大量不同材料的组合件和零部件的回收会产生困难,例如:机动车的车身,家用器具,冷冻设备,工业废屑,通讯设备和电子器件废料,受污染的包装箱等。在工业化国家中,再生铜材的数量(图 6-6)约占铜总产量的 40%(DKI,1992,Weber,1989;Metallgesellschaft,1993)。

回收可以节省铜原料的库存量,以及减少能耗。从矿石生产铜,再由原料铜生产最终产品整个过程中所需的能耗五倍于直接从废屑生产最终产品。因此,需尽快发展和使用新的回收技术(Metallgesellschaft,1993)。

· p. 333 ·

铜是可以反复使用的材料,再生铜和原始铜是没有什么区别的,这意味着可以同时节约资源和节省能量。铜回收的主要过程是电解精炼,将基本金属与贵金属杂质分开。

6.5.8.1 分类

不同种类的废屑可根据其纯度、成分或它的来源进行分类:

(1) 纯铜的废屑可在生产厂直接进行重熔,如果其杂质较多,可以进行精炼。

(2) 大多数是合金废屑,像黄铜,青铜,镍银等。如果它们很纯就可以直接熔入合金产品中,许多合金废屑先在鼓风炉中吹炼,清除像锌,锡,铅等杂质后铸成阳极板,最后电解精炼成高纯铜(图 6-36)。

(3) 除了这些可以弄清来源的废屑外,还有许多种混合废料,例如被塑料和有机物污染的铜废屑,就需在转炉内进行处理。废料处理可获得许多中间产品像烟道灰尘,富含金属的渣,粉尘,如果废屑和含硫化物的材料共同熔炼还会得到冰铜。

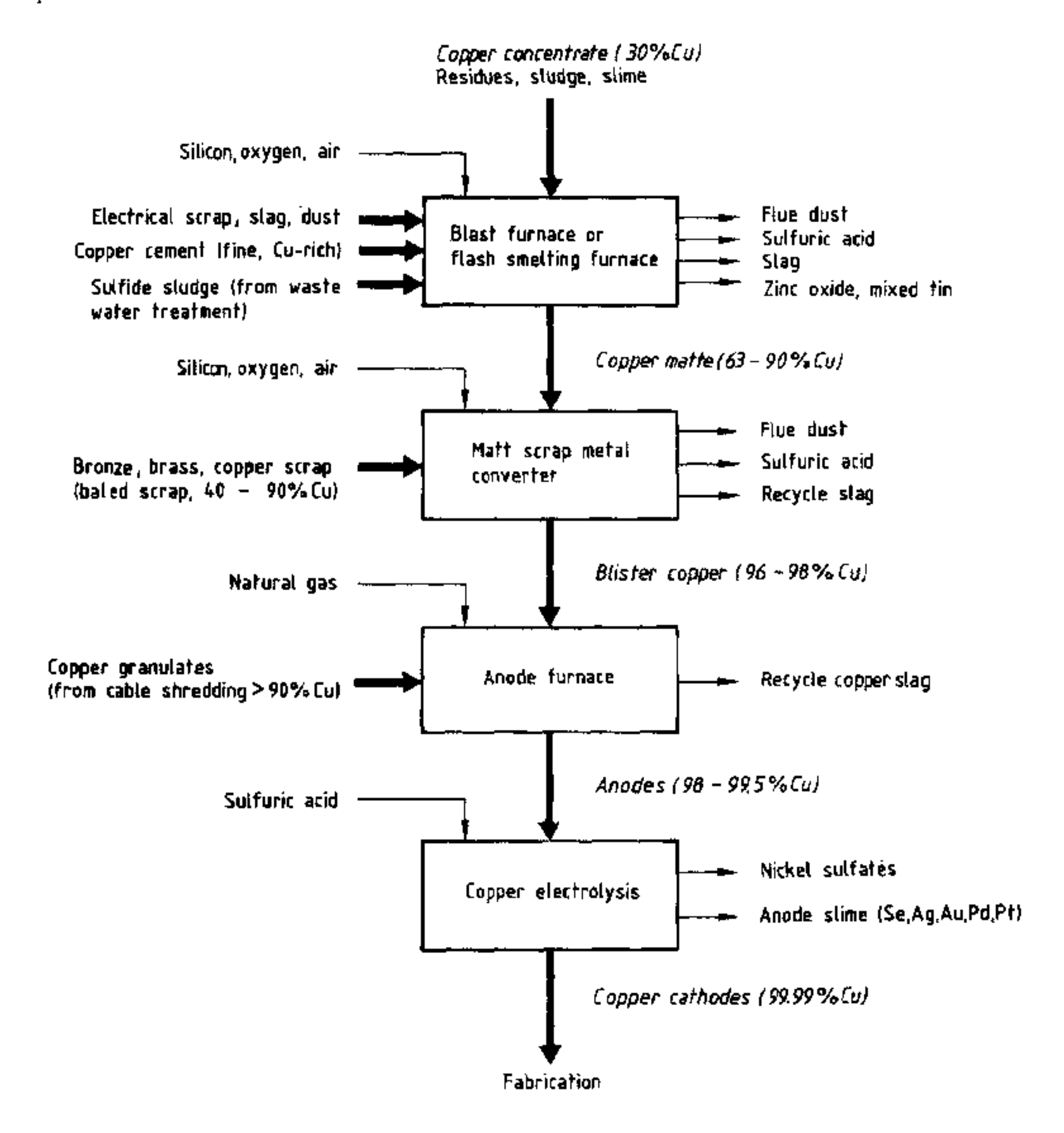


图 6-36 铜的回收。将二次铜材集中处理成粗铜的工艺流程(Metallgesellschaft，1993)

(4)此外，还有大量的专门材料和废料需要有专门的处理方法。例如：电缆废料，电子元件废料，它们具有极为复杂的成分，并且从集成线路板工厂带来刻蚀溶液、电镀废渣，触媒剂的残渣等；冶金厂的许多副产品可以与铜废屑和原生铜一起熔炼，这样可最大限度地减少残渣和降低原料消耗(图 6-36)，在各种铜废屑中最大量的是电子元件废屑(图6-37)，机动车辆废料(图 6-38)和生产线路板的刻蚀溶液(Metallgesellschaft，1993)。

在回收条件与今后发展之间的关系存在许多问题，例如二元件的微型化、叠层的复合材料，废气和废溶液处理，能量和价格问题。存放的空间和费用。低排放的火冶工艺(电炉)，加强塑料与铜或其它金属分选的破碎和预处理技术，湿法冶金过程用离子交换进行溶液萃取。此外，发展含有第二种材料的塑料的工艺需求。其实铜是很容易在不损失其价值的前提下加以回收的。问题在于塑料和粘附的有机材料(绝缘体)。对许多塑料/金属复

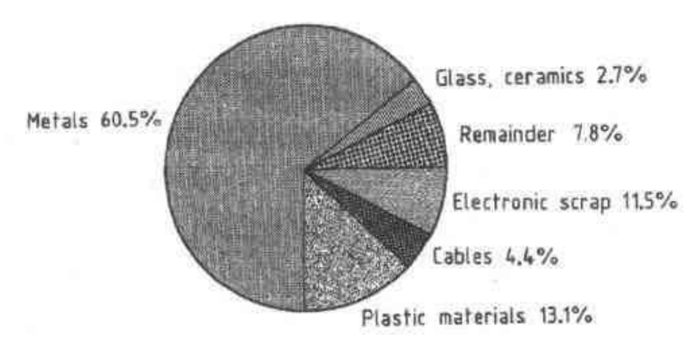


图 6-37 再生材料。西门子公司对 20 万吨工业电子废料的调查报告中各类材料的分配情况(Kreft,1993)

· p. 335 ·

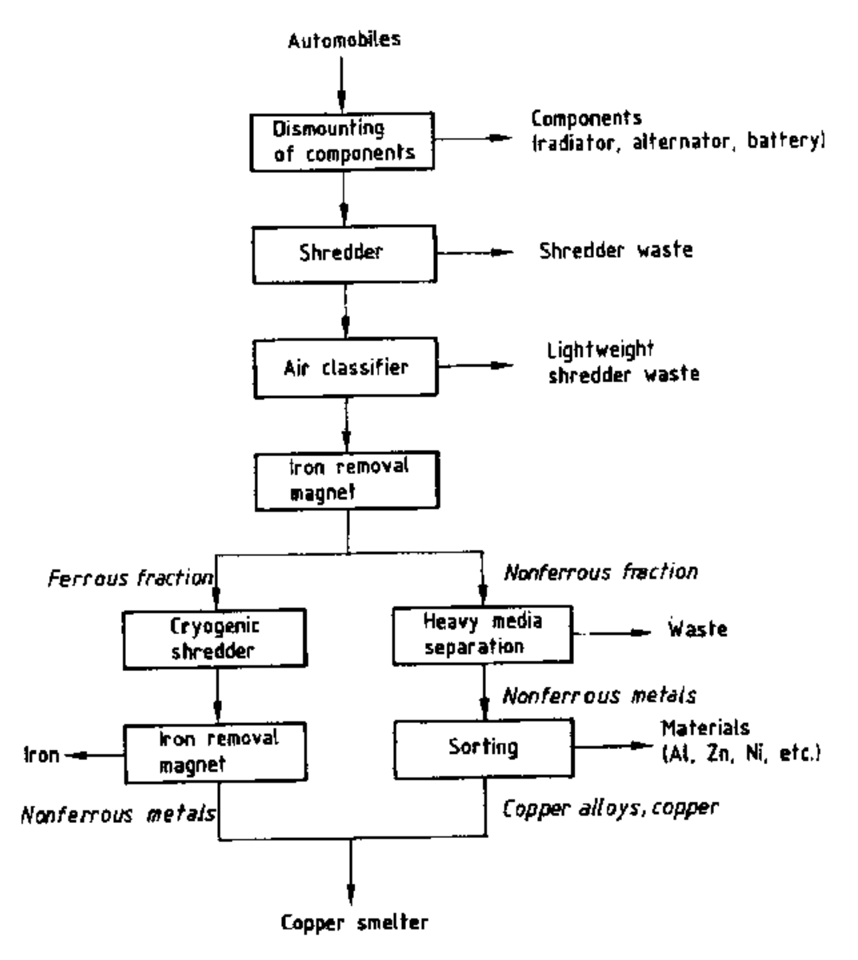


图 6-38 铜的回收。从旧汽车中回收的铜材(Metallgesellschaft,1993)

合物而言,热处理是分选的唯一方法。

6.5.8.2 电气废料

电气和电子废料分布很广泛,大多数由线路板和可回收的铜所组成。电子废料可用不同的方法进行回收,例如:选择性浸出(贵金属),机械预处理(主要问题是塑性的含量),焚化(问题:清除塑料),形成二氧化物,高的废气率,热解(塑料在密封炉内于 400—600℃时

分解)，在鼓风炉内处理(塑料被破坏，铜的回收较经济，有限的容量)。

在德国每年所产生的电气废料超过 150 万吨(Kreft，1993)。可以分成几种类型：约 400 000t 家用器具(～55%)，240 000t 电子消费品，260 000t 来自电气工程企业，180 000t 电信器材，其余为资本货物(Capital goods)。例如：实验室，办公室，医疗仪器和设备(Handelsblatt，1993)。非常小的电气废料包含电子线路和元件(～3%)。总计每年有 800 000t 电子废料没得到利用。

由于在德国对电子废料等级的规定(1994)，责成生产厂家和贸易商回收并利用于电气和电子设备。对于电气废料，为了重新使用而把不同材料分选出来是困难的。特别是含有大量的(～30%)塑料和非金属的废料只能生产次等材料作较低档次的用途或者跟着就直接废置不用。

Siemens AG 的一份报告(Kreft，1993)调查了不同类型的材料分别在 20 万吨工业电子废料中所占的比例，这些能够利用的废料是该公司在 1993 年被迫回收的。它们大部分由金属所组成(图 6-37)。

· p. 336 ·

6.5.8.3 汽车废料

汽车废料中的非铁金属仍然常用手工分选出各种合金(图 6-38)。从车上拆卸下来的铜用不同方式回收：合金废料(例如水箱中的黄铜或青铜)，剥去电缆绝缘层而得的铜颗粒，从切碎机所得的铜/铁废屑，从汽车电子器件中所得的线路板。这些材料可以在鼓风炉中，电弧炉中，或转炉中进行处理并铸成阳极板(图 6-36)。

· p. 336 ·

6.6 特殊用途的铜材

铜及其合金除以其各种非常专门的性能例如：强度、滑动、涂层、抗蚀等用作传导材料、阻抗材料、接触材料、甚至是结构材料外；它在现代技术中还有其它不同的用途(Covington 等，1992)。由于高抗蚀性，非合金铜及某些铜合金可用于化学工业、各种管道、海水设备。铜粉与其它金属粉末或金属氧化物一起压制和烧结可做成非均质的合金材料。

从远古以来，铜就已经用作珠宝和装饰品，甚至作艺术品和钱币材料。现在正在对铜及其合金在今后的发展方向作调查研究，调查的结果将会说明这种最古老的金属正在继续发展并必定会提供新的市场领域。

6.6.1 抗蚀材料

铜及铜合金的许多用途都是以其抗蚀性为基础的。与其它金属相比铜是比较惰性的，它不象一些较活泼的金属如铁、锌、铝等那样易于溶解。为此铜在水中(海水、酸、雨水)是非常抗蚀的并且有很长的使用寿命。

在含氢离子的液体中，由于它的惰性电位铜不会在水中，含水的溶液中，非氧化性酸液中被腐蚀。在中性和碱性含水溶液中它具有化学抗力，因此它被用来作水管、啤酒厂(brewery)的贮槽和各种液体的容器(Tödt，1961)。铜可被氧化性酸腐蚀(例如，HNO_3，

H_2SO_3)，这样做的结果会形成有毒的铜醋酸盐。这就是为什么它不能用来存放含有这些酸的食物、酒类或果汁的原因。在含有二价铜离子的水溶液中可使金属铜氧化(二价离子被转变成一价离子)(DKI,1982)。

在敞开的空气中，例如屋顶和排水管，铜会形成铜锈保护层，这一保护层在农村空气中大多数是铜的硫酸盐，在城市空气中则是一些铜的碳酸盐，而在海洋空气中有时是铜的氯化物。所形成的铜锈氧化层(氧化铜(I))其颜色由红棕色经过深棕色最后变成灰色。形成这一氧化层所需的碳酸或二氧化硫则从空气中提取，这类保护层非常致密，非常抗蚀，极大地阻延了腐蚀的继续。

• p. 337 •

形成铜氧化腐蚀层的程度取决于温度的高低。从 250℃开始并继续到 1025℃(红的 Cu_2O 层)；超过 1025℃时则形成氧化铜(I)(黑色 CuO 层)。在低温时，氧化物的形成很慢，可能需要许多年。合金元素明显影响形成铜氧化物的速度和类型，例如铝和镍会降低其形成的程度。

在温度升高时，氢或含氢的气体会使含氧铜严重脆化(氢脆)。如果酸碱度不是十分高，或者水溶液中铜和其它金属之间不存在电位差，则铜是十分稳定的，甚至在土中也是如此(DKI,1982)。

用于海水作业的主要材料是 Cu-Ni 合金，特别是 Cu-Ni10-Fe1-Mn。最近发展往黄铜中加入很少量的砷，但仍保留单相 α 组织，这种黄铜可以抵抗自来水的腐蚀。使用这种方法，可防止黄铜零件(Cu-Zn39-Sn)在含有漂白粉的软水中脱锌。

在海水中的用途主要是海洋和沿岸的船只，近海油气平台及其附属装置，从海水生产淡水的脱盐工厂，海岸石油及石油化工厂和海岸电站。在上述场地使用 Cu-Ni10-Fe1-Mn 的理由是它会形成三层保护膜，可以抵抗腐蚀和海洋生物的污染(Pireher 等,1985)。为了防止腐蚀可以焊上一层铜合金做外罩，就像是复合材料那样(Köcher,1989)。

6.6.2 铜的涂层

铜的零部件可用金属、有机塑料或瓷漆进行喷镀或包覆以加强其表面，使其平滑、磨光、绝缘或更加耐蚀。

金属包覆采用在基底材料(背底)上轧制、锻造、焊接等方式进行。例如：用作轴承，化工管道防腐，压力容器等。在铜面上喷涂金属采用化学方法，例如：浸入(Plunging)，喷镀(Spraying)，阴极溅镀(Sputtering)或电解沉积。现代技术采用化学气相沉积法(CVD)和物理气相沉积法(PVD)(Galvanotechnik,1974)。

可以用不同的材料在铜或铜合金上涂层，例如：镍或镍铬(电解沉积，为了加强防腐)，铬(用作塑料模具)，贵金属(用作珠宝，装饰品，电气元件，刀具，艺术品，屋面)，锡(电解或电镀沉积，镀层厚度由 1 到 20μm，良好的钎焊性和防腐，作线材和带材)，铅(电镀沉积，热水锅炉)或锡铅(良好的钎焊性，集成电路)。

清漆和塑料等有机物涂层，可作绝缘和着色之用。它们的沉积可用浸入法、阴极溅镀法或喷镀法。铜线在拉伸过程即可进行涂漆。

瓷漆涂层是作装饰和艺术品之用，有时也用于建筑物，或者电气工艺所需的导线和元件。铜和瓷漆之间线膨胀的巨大差值不会引起任何问题。

用铜蒸气进行喷镀（涂敷）可以做成非常细的薄膜或接口（interconnects）（厚度在0.1—1μm之间），可用作微电子学导体（Arita 等，1994）。

• p. 338 •

6.6.3 结构材料

铜及铜合金不单是制成半成品和铸件用作导电材料，同时也作为结构材料用于制造精密机械，各种机器设备和化学工业设备等。在这方面，小结构件的高效切削性能十分重要。（非均质的 $\alpha+\beta$ 组织），正如同在板、管、型材生产中需要有良好的变形能力一样（均质 α 组织）。结构件也使用由铜和其它金属一起烧结而成较为经济的零件。

高强度黄铜（特殊黄铜）的技术要求是：将冷热变形能力（具有均匀组织）与良好的机械加工性能两者结合起来，优先考虑的包括三个方面：中等到高的抗拉强度，得到加强的抗蚀性和优越的摩擦特性。

在一些活动的技术装备中要求黄铜零件作摩擦滑动，因此也就需要高强度的材料。各种高强度黄铜用作轴瓦，齿轮零件和阀门。在内燃机和运输机械上使用的铜合金要求具有专门的性能，例如抗摩损性、导热性、可锻性和表面质量（Diehl，1991）。

因为其颜色和外貌与黄金类似，故 Cu-Zn 合金（黄铜）用作家具、灯具，家庭艺术品和珠宝。管材、铸件，板材和线材，采用不同的涂层可以获得不同的颜色。黄铜管适于做各种尺寸的传热管。黄铜管道系统将热量传输到热交换器中去，再转换为热气或热液体，例如在化工厂中就是如此。

在机械工程和化工厂中，铜及铜合金用来做热交换器、加热和冷却管道、容器、输送管线、烙铁头、低温焊料、压力容器密材焊料、内燃机的密封以及做包覆材料（轧制，熔化，爆炸包覆）用来防腐。

在民用结构工程中，有许多是用来作建筑物的屋顶、屋檐、落水管、阴沟和各种金属装配件。在电气工程中，全世界铜总消耗量差不多有 50%是用来做导体，例如：线材、电缆、带、型材、铸件、电极和连接元件（图 6-5）。

6.6.4 含铜的机械复合材料

如果对一种材料需要有高的而且是相反的要求，在这种情况下，单一的材料就无法满足要求，复合材料所具有的多重性可以给出不同的解决办法，往往就可能满足上述要求（表 6-20）。

• p. 339 •

例如，在热应变过程中，要求长度变化有少许不同（双金属，包覆层），要求良好的导电性和导热性同时还要求高抗磨损性（滑动接头，制动盘）。在图 6-39 中所示的例子，是用作轴承的机械复合材料，由黄铜 Cu-Zn31-Si（α 相）与铜和钢复合而成。

表 6-20 电气用的铜复合材料[a]

材　料	用途
Cu-W，Cu/WC	触头，烧结盘
Cu-C	碳刷，滑动触头
Cu-Co	系统支架，半导托盘
Cu-Fe，Cu/Pb	复合线，包覆线（cover wire）
Cu/Cu-Ni	热双金属材料
Cu/Nb_2SN，Cu/NbTi	超导体
Cu/Invar/Cu	金属芯衬底，线路板
直接的铜粘接	混合电子元件
（DCB）衬底	电力电子元件

a. Arpaci 和 Bode（1992）.

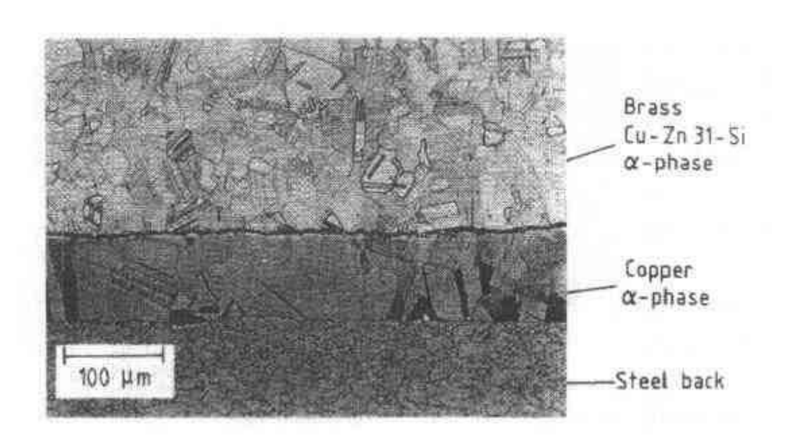


图 6-39 α 黄铜 Cu-Zn31-Si 与铜中间层复合在钢背上的复合材料

锻造也可用来粘合由不同导电性的材料所组成的零件。例如：可用铜合金(Cu-Cd，Cu-Cr 和 Cu-Ag)与铝锻造复合的材料做高电压下使用的接触材料。它具有在高导电性，抗拉性能，表面质量，抗蚀能力等方面所希望的综合性能。并用作电气触头、电极、接线夹具，以及开关等。

另一个将不同的材料性能组合起来的实例是将小颗粒混合到铜基体中去(例如：氧化铝颗粒在铜中)，铜合金的强度得到明显提高(弥散硬化)。用作高导电接触器或压焊电极的弥散硬化铜合金就是将非常细小的金属氧化物颗粒(例如：Al_2O_3，TiO_2)混合到铜中去，其含量约为整个质量的 0.1%。甚至加热到超过 400℃，这些粒子仍然在铜的内部保持弥散状态，而加强了的硬度可以保持到接近熔化温度。这类弥散硬化合金把没有明显下降的导电性与良好的机械性能组合起来。而沉淀硬化的 Cu-Cr 和 Cu-Zr 合金其强度超过 400℃就会丧失，因为粒子熔解了。

经过压制和烧结，用电解法生产的铜粉和其它金属粉在 600℃到 900℃之间就会结合起来，并且体积有所减少。细颗粒的 SE-Cu 粉可以与石墨粉烧结起来(60%－75%Cu)做电刷或碳滑动触头。烧结的 W-Cu 触头有很高的抗烧损能力(against burn out)(Schreiner，1964)。Cu-Pb 触头(90%Cu)可用焊接法进行连接，并用作小型开关。

• p. 340 •

可用铜粉或铜合金粉来做烧结的金属轴承，这些粉末可用喷雾法或电解沉积法来生产，例如：锡青铜、黄铜，或者铁粉。经过烧结与校准之后，这些轴瓦(bearing brush)中的孔洞要注满润滑油。同样的，大量的铜粉也用作摩擦材料(制动器的衬套)。在由铜和锡粉末组成的青铜基体内部(Cu-Sn-Pb)，掺和硬金属氧化物或硅化物进行烧结；青铜基体提供足够的强度并将摩擦热传走。

在钢、锌、锡上面镀上一层铜可增强抗蚀性，并且会有许多装饰性和功能性的用途。常将 Cu-Ni-Cr 电解沉积在基体材料上，然后打磨抛光。铜的镀层或涂层具有各种不同的综合性能，尤其是导电性、抗蚀性、对受到磨损的金属进行修复、润滑和表面质量(Dettner 和 Elze，1974)。

6.6.5 铜合金轴承材料

滚动轴承和滑动轴承之间的区别在于负载和摩擦的方式。最普通用作滚珠或滚棒轴

承的材料是钢，而有色金属则用作滑动轴承。这类合金具有非均质的显微组织。这些非均质轴承材料可以分成三组：(1)在显微镜下所见到的颗粒比基体为软（例如：含铅的锡青铜和其它金属合金），(2)颗粒比基体为硬（例如：铝合金和特殊黄铜 Cu-Zn40-Al）和(3)在基体中软的和硬的颗粒都有（例如：铝合金）(Pfestorf 等，1985)。

作滑动轴承用的各种金属材料间的其它区别将在下一节中简述。

6.6.5.1 整体滑动轴承

整体滑动轴承只由一种材料构成。它们都是由铸件，冷拔管或者轧制带材经机械加工而成，所用材料为 Cu-Pb，Cu-Sn，Cu-Zn 或 Cu-Al 合金。

- G-Cu-Pb20-Sn5，G-Cu-Pb1-Sn8，G-Cu-Pb10-Sn10，G-Cu-Pb9-Sn5（G 指铸造）作重负荷高速整体或多层轴承。
- G-Cu-Sn10-P，G-Cu-Sn12-Pb2，G-Cu-Sn10-Zn2，G-Cu-Sn5-Zn5-Pb5 用作重负荷铸造合金，并具有抗海水腐蚀能力。
- G-Cu-Zn35-Al 和 G-Cu-Zn25-Al5 是用作中等程度滑动体轴承的铸造合金。
- G-Cu-Al10-Fe，G-Cu-Al11-Ni，G-Cu-Al10-Fe5-Ni5 是用作高应力，高磨损和抗蚀的铸件。
- Cu-Sn8-P，Cu-Sn4-Pb4-Zn4 是用作重负荷、中速，抗磨损以及抗腐蚀整体轴承的变形合金。
- Cu-Zn31-Si1，Cu-Zn37-Mn2-Al2-Si 和 Cu-Zn40-Al2 也是用作重负荷与抗磨损整体轴承的变形合金。
- Cu-Al9-Fe4-Ni4，Cu-Al10-Fe3-Mn2，Cu-Al11-Ni6-F5 是用作重负荷，高抗磨损和抗蚀整体轴承的变形材料。

6.6.5.2 多层金属材料

用来做薄壁滑动轴承的多层金属材料 由二层或更多层不同的组分复合构成。其首选的制造工艺包括铸造烧结，利用轧制粘合，电镀沉积。

· p. 341 ·

最常用的是钢背 Cu-Pb 合金，其表面通常都附加有非常薄和非常软的覆盖层（例如 Pb-Sn10-Cu2）用以承受机械应力和作滑动表面（图 6-40），当覆盖层遭到严重磨损时 Cu-Pb22-Sn 也能保证轴承正常工作。在覆盖层与 Cu-Pb22-Sn 之间还有一层非常薄的镍作为扩散过渡层。

含 Sn 的 Cu-Pb 合金有良好的紧急运转性能(emergency-run)和嵌入能力，同时可承受高速滑动。含锡量愈高，其硬度、承载能力和抗蚀性也愈高(Pfestorf 等，1985)。

- Cu-Pb10-Sn10 和 Cu-Pb17-Sn5 是有高疲劳强度和有限的紧急运转能力的多层合金。
- Cu-Pb24-Sn4，Cu-Pb24-Sn1，Cu-Pb30 是中等疲劳强度和良好紧急运转特性的多层材料。

内燃机用的 Cu-Pb24-Sn 多层轴承其额定负荷可达 70N/mm^2 且滑动速度可达

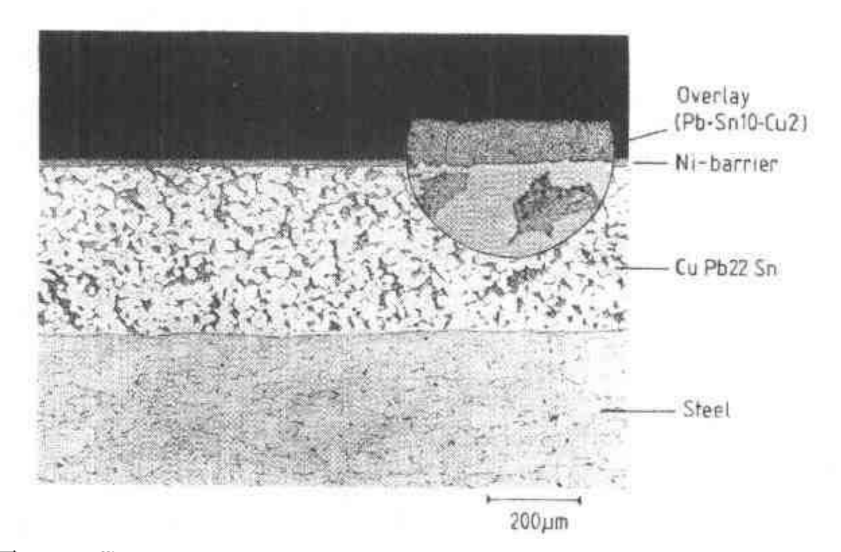


图 6-40　带覆盖层的多层轴承(Cu-Pb22-Sn)的显微组织。(Pb-Sn10-Cu2)覆盖在钢背铅青铜上(Pfestorf 等,1985)。插入的圆图尺寸为主要显微照片的 5 倍

20m/s。

6.6.5.3　烧结轴承

通常烧结轴承只含有一种合金,它们大多是铁基或铜基的。含有大量空洞(15%—25%)。

- SINT-B50(在 ISO5755 中是 P4013)含有 9%—11%Sn,余量为铜,密度 ρ=6.8—7g/cm³,硬度 HB=30,有良好的动负荷能力,在 1m/s 时达 5N/mm²,是一种标准材料。
- SINT-B51(P4022)和 SINT-C51(P4023)是含 9%—11%Sn 和 0.2%—2%C(石墨)的锡青铜,密度 ρ=6.6—7.5g/cm³,硬度 HB=25,具有低噪音水平,用于精密机械和汽车(Fedorchenko,1983)。

6.6.6　装饰材料

铜,锡青铜和其它铜合金具有久远的历史。在几个古代文化中心(Near East,Egypt,Aegean Sea,Middle East,China)发现了公元前 3000 多年的非合金铜制品。它们大多是家用艺术品,珠宝和武器。从青铜时代以来,铜就已用来制造珠宝,武器,钱币,工具和模具。并且已开始使用第一个强度较高的青铜(Cu-Sn 合金),同时也开始使用鼓风炉对铜进行吹炼。

· p.342 ·

Cu-Sn 合金(锡青铜),从以其名字命名的青铜时代开始,直到现代就一直用来制造珠宝和艺术品。Cu-Sn-Zn 合金(红铸件),由其良好的变形能力和优良的抗蚀性而用作雕塑品(例如:Marcus Aurelius in Rome)或者用作滑动轴承和泵的铸件。

Cu-Ni-Zn 合金(镍银)因其银白色、高强度和良好的抗蚀性而有多种多样的用途;这些用途包括珠宝、艺术品和工艺品,以及电气工业用的弹簧。Cu-Ni 合金是高抗蚀性的,并

由于其颜色而被用来做银币，例如 Cu-Ni25。

在文艺复兴时期 Cu-Zn 合金(外观上像黄铜 brass look)就已经用来做家具，卫生设备，灯具和其它小商品以及珠宝。长期以来，人们就已用透明和耐久的表面涂层来保护各种美丽的仿金黄铜半成品和成品。

6.6.7 铜的喷涂

使用和制造集成线路系统(ICs)例如：DRAM(动态随机存取器)，SRAM(静态随机存取器)和 EEPROM(电动的可删除及可编程序只读存储器)装置，以及高线路速度(circuit speed)，高集成度(packing density)和低能耗的逻辑装置，要求减小超大型集成块(ULSI)结构的外型尺寸(Li 等，1994)。使用多层铜复合材料作半导体插接件的小型接口，由于减少了导线所占体积和提高了喷漆的水平(metallization levels)，可使接口的外型尺寸缩小。

铜箔的化学气相沉积(CVD)现在是采用一价铜和二价铜的高温分解来进行的；这种铜箔具有特殊的晶体结构。低电阻率(ρ_e=2.0μΩcm)的纯铜箔(0.5μm 厚)在沉积过程中，铜的聚合情况是存在很大差别的。选择铜来取代铝是基于制造工艺的新要求。问题是要实现垂直接口的完全无缺陷插接和喷镀出电气性能均匀的铜箔(高宽比约为 3：1)，但这些要求现在都已能达到(Arita 等，1994)。

金属接口的电阻率使多层薄膜结构设计的完善受到限制。就 IC 的喷漆而言，对金、铜、银等低电阻金属的设计外形尺寸要求为 0.25μm，或者更小。优质铜的无缺陷插接的和价格低廉的 ULSI 接口取决于新的铜加工工艺的发展。无电解铜喷镀已经用于半导体工业，其基础是超亚微型线路(deep-submicron circuits)的晶体生长。因此在不远的将来，铜将会在半导体工业中扮演更加重要的角色。

• p. 343 •

6.6.8 形状记忆合金

形状记忆合金根据温度变化经过马氏体转变会改变其形状(体积)。马氏体转变过程由于应力和应变的变化而形成一定顺序的堆垛层错，从而使形状记忆合金改变形状。在黄铜(如 Cu-Zn-Al)的 β 相晶体中，经适当处理就可见到这种现象。此现象具有橡皮状行为的伪弹性(很小应力变化就导致明显的延伸)。

利用材料所记忆的不同往复路线，应力和延伸的变化过程是可逆的。经过适当处理使体心立方结构可逆地转换成另一规则结构，(例如，马氏体，β' 相)就可以获得这种行为。形状记忆合金可用于医疗器械(内窥镜)和电气工业(开关元件，记忆装置，弯曲簧片，热双金属)(Tautzenberger 和 Stöckel，1986；Gröfen，1991)。

6.6.9 铜的其它用途

6.6.9.1 铜用作合金元素

铜是多种金属的重要合金元素。铜可与铸铁、钢、铝、镍、锌、金以及其它一些元素进行合金化来改善某些特征性能(如：强度、颜色、阻抗和传导能力)和各种特殊的半制品。

6.6.9.2　含铜的化学化合物

在许多有技术重要性的化学化合物和铜的盐类中，铜有着多种多样的用途。细小和弥散的铜经氧化后生成的氧化亚铜(Cu_2O)，其密度ρ为5.8－6.2g/cm³。它可用作船用油漆和农药，并用于半导体生产，以及玻璃和搪瓷着色(黄色到红棕色)。氧化铜(CuO)是一种黑色粉末，由金属铜在空气中经加热氧化而成，其密度为$\rho=6.3-6.4$g/cm³。它用作各种化学过程的催化剂，玻璃的着色和各种制动器的衬料。高于100℃它会转变成氧化亚铜

$$4CuO \longrightarrow 2Cu_2O + O_2 \tag{6-2}$$

硫酸铜($CuSO_4$)是一种重要的铜盐(铜矾)，其密度$\rho=2.3$g/cm³，可用来生产矿物颜料，以及用于植物保护与木材防腐，并且可用于电镀。从技术上说，硫酸铜是碎铜屑在硫酸中溶解而成(在大气里)。

氯化亚铜(CuCl)是由铜屑在加有氯化钾的盐酸中溶解而成。它是一种白色结晶状粉末，密度为3.5g/cm³。它用于气体分析，在潮湿的空气中会被氧化。氯化铜($CuCl_2$)由CuCl和盐酸合成，密度为2.5g/cm³。它用于照相业和石油精炼，在葡萄园中以氧化状态用来防御霉菌。

硝酸铜[$Cu(NO_3)_2$]用于铜、黄铜和钢的着色，它由CuO在硝酸中溶解而成。碳酸铜[$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]是一种颜料(天蓝色)，用于陶瓷上釉和造纸工业。

·p.344·

6.6.9.3　医药用铜

铜在食物和药物中用作添加剂(Grunau,1970)。在各种植物和草药中作为微量元素，它对生命是有益和必要的。例如：有助于形成红血球，加强细胞的呼吸和保护抗感染能力(Leibold,1994)。

6.7　对铜的未来应用的展望

在今后20年中铜生产的进一步增加将集中于那些单独地或部分地由铜来制造的新产品，它们有些在目前已有工业用途或者有些正在构思新的应用(Incra,1989)。用于电气工业的若干新发明的和尚需研究的铜合金综述如下：

- 高效率和低废气排放量的工业用组合式能量发生装置。它在加工过程中是完全装配式的，并且是燃气电站的一个小单元(Arpaci和Bode,1992)。
- 电气线路的新材料，用导电性和导热性良好、高强度、无磁性的铜铝箔带作导体。
- 混合铜电缆，Cu-Ni-Si合金的电子箔带(elecronic strips)(Ruchel,1989)。
- 用铜建造内部稳定的巨型电池，用以向电网供应电能或应急电流。
- 抗电磁场保护太空。
- 以新型蓄能电池为动力的机动车辆和轮船所需的电气，内燃-电气或混合型技术。
- 产生热能的微波设备(Arpacci和Bode,1992)。
- 与超导材料结合用于低电流线路，这种导体带有一层喷涂的、包覆的或拉拔的铜基

体。

· 以铜为基的形状记忆合金。

· 铜材超塑性的应用，这方面尚未得到充分研究(Zeiger，1986)。

· 发展用铸造方法生产模具，导线，活塞所需的新材料(Gehrhardt，1990)。

· 挤压空心铜型材的最优加工工艺(Gehrhardt，1990)。

· 具有最优价格-成品比的，以铜和 Al_2O_3 为基的弥散硬化铜材及其新市场的开发。

以上这些例子直接说明在今后的技术发展中铜会继续得到充分应用。铜及其合金已经是并将一直是一种现代化的材料。铜这种古老的金属材料已经伴随着过去 6000 年技术的发展而发展，并且在今后将会仍然如此。

6.8 参 考 文 献

Arita, Y., Awaya, N., Ohno, K., Sato, M. (1994), *MRS Bull. 19(8)*, 68.

Armstrong Smith, G. (1970), in: *Int. Conf. on Copper*, Amsterdam (September 1970): London: Institute of Metals.

Arpaci, E., Bode, A. (1992) *Metall 46*, 22.

ASM (1979), *Metals Handbook*, 9th ed. Metals Park, OH: American Society for Metals (ASM), Vol. 2, pp. 237–490.

ASTM (1991), *Annual Book of ASTM Standards, Copper and Copper Alloys*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, Vol. 02.01.

Bargel, H.J., Schulze, G. (1994), *Werkstoffkunde*, 6th ed. Düsseldorf: VDI-Verlag, pp. 256–266.

Beitz, W., Küttner, K.-H. (Eds.) (1987), *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*, 16th ed. Berlin: Springer, pp. E45–E51, E78–E85.

CDA (1982), *Aluminium Bronze Alloys*. London: Copper Development Association, Technical Data No. 82.

CDA (1990), *Standard Designations for Copper and Copper Alloys*. New York: Copper Development Association.

CIDEC (1972), *Copper-Nickel Alloys*. Geneva: Conseil International pour le Développement du Cuivre, Data Sheets.

Covington, M. W., Church, N. L., Dresher, W. H., Cooper, B. R. (1992), in: *Encyclopedia of Applied Physics*, Vol. 4: Trigg, G. L., Immergut, E. M. (Eds.). New York: VCH, pp. 267–276.

Dettner, W., Elze, J. (1974), *Handbuch der Galvanotechnik*, Munich: Hanser Verlag.

Diehl (Ed.) (1991), *Non-Ferrous Metal Products*. Röthenbach: Diehl.

Dies, K. (1967), *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*. Berlin: Springer.

DIN (1991), *DIN-Taschenbuch*, Vol. 26, *Kupfer und Kupferknetlegierungen, Normen*, 4th ed. Berlin: Beuth.

DKI (1966), *Kupfer-Zink-Legierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut.

DKI (1976), *Niedriglegierte Kupferlegierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut.

DKI (1982), *Kupfer*, 2nd ed. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut.

DKI (1991a), *Kupfer-Zink-Legierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut, Informationsdruck I.5.

DKI (1991b), *Kupfer-Aluminium-Legierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut, Informationsdruck I.6.

DKI (1991c), *Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut, Informationsdruck I.13.

DKI (1992a), *Kupfer-Nickel-Legierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut, Informationsdruck I.14.

DKI (1992b), *Kupfer-Zinn-Knetlegierungen*. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut, Informationsdruck I.15.

Fedorchenko, I. M. (1983), *Powder Metall. Int. 15*, 126.

Fischer, H. (1978), *Werkstoffe in der Elektrotechnik*, Munich: Hanser Verlag.

Galvanotechnik-Handbuch (1974), 3rd ed. Berlin: Verlag Technik.

Gehrhardt, J. W. (1990), *Metall 44*, 1076.

Gräfen, H. (Ed.) (1991), *Lexikon Werkstofftechnik*. Düsseldorf: VDI-Verlag, pp. 590–593.

Grunau, E. B. (1970), *Metall 2*, 191.

Guillery, P., Hezel, R., Reppich, B. (1991), *Werkstoffkunde für die Elektrotechnik*, 6th ed. Braunschweig, Germany: Vieweg, pp. 70–86.

Handelsblatt (1993), *Das Elektronikschrott-Gebirge wächst*. Düsseldorf: Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau (VDMA), Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie (ZVEI), Handelsblatt, 14.4.1993.

Hansen, M., Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill.

Heller, W. (1976), *Copper-Beryllium Alloys for Technical Applications*. Geneva: European Organization for Nuclear Research, CERN 76-01.

Incra (1989), *Technology for the Copper Industry*. Incra-Report No. 424.

Jung, H., Matucha, K. H. (1993), in: *Umformtechnik, Plastomechanik und Werkstoffkunde*: Dahl, W., Kopp, R., Pawelski, O. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 785–791.

Köcher, R. (1989), "Schweißen von Kupferwerkstoffen und Verbundwerkstoffen mit Plattierungsauflagen aus Kupferwerkstoffen", in: *Jahrbuch Schweißtechnik '90*. Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweißtechnik (DVS), pp. 35–48.

Kreft, H. (1993), *Siemens-Z. (5)*, 5.

Leibold, G. (1994), *Naturheilkunde*. Niedernhausen/Taunus, Germany: Bassermann Verlagsbuchhandlung, p. 78.

Li, J., Seidel, T. E., Mayer, J. W. (1994), *MRS Bull. 19(8)*, 15.

Metallgesellschaft (1993), *Die Welt der Metalle, Kupfer (The World of Metals, Copper)*. Frankfurt: Metallgesellschaft.

Pawlek, F., Reichel, K. (1956), *Z. Metallkd. 47*, 347.

Pfestorf, H., Weiss, F., Matucha, K. H., Wincierz, P. (1985), in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: VCH, Vol. A3, pp. 399–420.

Pircher, H., Ruhland, B., Sussek, G. (1985), *Use of Copper-Nickel Cladding on Ship and Boat Hulls*. New York: Copper Development Association (CDA).

Richter, H. (1993), in: *Umformtechnik, Plastomechanik und Werkstoffkunde*: Dahl, W., Kopp, R., Pawelski, O. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 717–721.

Ruchel, P. (1989), *Metall 43*, 11.

Ruge, J. (Ed.) (1991), *Handbuch der Schweißtechnik*,

Band 1 Werkstoffe; Band 2 Verfahren und Fertigung, 3rd ed. Berlin: Springer.

Schimpke, P., Schropp, H., König, R. (Eds.) (1977), *Technologie der Maschinenbaustoffe*, 18th ed. Stuttgart: Hirzel, pp. 120–144.

Schreiner, H. (1964), *Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte*. Berlin: Springer.

Steffens, H. D., Sievers, E. R. (1990), *Schweißen Schneiden 42*, 501.

Tautzenberger, P., Stöckel, D. (1986), *ZWF, Z. Wirtsch. Fertigung 81*, 703.

Tödt, F. (1961), *Korrosion und Korrosionsschutz*, 2nd ed. Berlin: Walter de Gruyter.

Voßkühler, H. (1955), *Z. Metallkd. 46*, 525.

Wallbaum, H. J. (1964), in: *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen*, IV. Band, Bandteil 2b. Berlin: Springer, pp. 639–890.

Weber, A. (Ed.) (1989), *Neue Werkstoffe*. Düsseldorf: VDI-Verlag, pp. 162–165.

Weisner, E., Büchen, W., Kleinau, M., Bach, H. G. (1982), *Guß aus Kupfer und Kupferlegierungen*. Düsseldorf: Gesamtverband Deutscher Metallgießereien (DGM). (VDG).

Wieland-Buch (1986), *Kupferwerkstoffe*, 5th ed. Ulm: Wieland-Werke.

Wincierz, P. (1975), *Z. Metallkd. 66*, 235.

Zeiger, H. (1986), *Z. Werkstofftech. 17*, 75.

一般阅读资料

ASM (1979), *Metals Handbook*, 9th ed. Metals Park, OH: American Society for Metals (ASM), Vol. 2, pp. 237–490.

Bargel, H. J., Schulze, G. (1994), *Werkstoffkunde*, 6th ed. Düsseldorf: VDI-Verlag, pp. 256–266.

Beitz, W., Küttner, K.-H. (Eds.) (1987), *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*, 16th ed. Berlin: Springer, pp. E45–E51, E78–E85.

Dies, K. (1967), *Kuper und Kupferlegierungen in der Technik*, Berlin: Springer.

DIN (1991), *DIN-Taschenbuch, Vol. 26, Kupfer u. Kupferknetlegierungen, Normen*, 4th ed., Berlin: Beuth.

DKI (1982), *Kupfer*, 2nd ed. Berlin: Deutsches Kupfer-Institut.

Gräfen, H. (Ed.) (1991), *Lexikon Werkstofftechnik*. Düsseldorf: VDI-Verlag, pp. 590–593.

Guillery, P., Hezel, R., Reppich, B. (1991), *Werkstoffkunde für die Elektrotechnik*, 6th ed. Braunschweig, Germany: Vieweg, pp. 70–86.

Metallgesellschaft (Ed.) (1993), *Die Welt der Metalle, Kupfer (The World of Metals, Copper)*. Frankfurt: Metallgesellschaft.

7　镍基合金

Ulrich Heubner
Krupp VDM GmbH. Werdohl, Germany
（黎文献　译）

目　录

符号与缩语表

a_c	碳活度
A_5	伸长率
B	磁感应强度
B_r	剩余磁感应强度
B_s	饱和磁感应强度
H	磁场强度
i	组分

J_s	饱和磁极化强度
K_1	磁晶体各向异性常数
K_u	单轴各向异性常数
M_d	d 轨道电子能量
$\overline{M}_d$	平均 d 轨道电子能量
R_m	断裂强度
$R_{p0.2}$	以 0.2%应变表示的屈服强度
T	温度
T_c	居里温度
T_E	取出温度
X_i	组分 i 的摩尔分数
α	热膨胀系数
λ	磁致伸缩各向异性常数
λ_s	平均磁致伸缩各向异性常数
μ_4	起始磁导率
μ_{max}	最大磁导率

ac	交流电
AOD	氩氧脱碳
cct	临界缝隙腐蚀温度
cpt	临界点腐蚀温度
dc	直流电
HV	维氏硬度
IP	晶间渗透
LC	低碳
mpy	密尔/年
PWR	压水反应堆
RE	稀土元素
TEM	透射电子显微镜
TTP	时间-温度-沉淀
TTS	时间-温度-敏感度
VCM	单体氯乙烷
VOD	真空氧脱碳

注册商标

Konstantan，Nicorros，Nicrofer，Nimofer，Cronifer，Cronix，Magnifer 和 Pernifer 牌号，是 Krupp VDM GmbH 登记注册的，涉及到的其它镍基合金商标，在本丛书的第 7 卷第 14 章中当有说明。

· p. 349 ·

7.1 主要应用领域和要求

7.1.1 概论

在发达国家,生产出来的粗镍大多数用于钢铁制造,主要是生产不锈钢。在1990—1992年的3年间,约72%的粗镍用于钢铁,仅约12%用来制造镍基合金;约9%用于电镀和其它用途;约2%用来制造镍基合金以外的非铁金属合金,特别是铜合金。西方国家在1990—1992年的镍合金产量估计为145000t/年,它是指镍至少占30mass%的合金。这与德国标准(DIN17600,1969)不同,该德国标准定义镍基合金为镍在合金中的质量百分数为最大。

当今工业界使用镍合金是因为它具有显著的特性:对潮湿的或高温的气体腐蚀介质有良好的耐蚀性能;高温蠕变强度高;稳定的物理性能。上述特性并非是所有镍基合金的共性,而与特定的合金系相对应。镍基合金的主要应用领域是化学工业和发电机抗湿腐蚀部件(包括进水加热器和蒸汽管道),以及污染控制设备(特别是废气除硫设备),粗略估计,它们的用量约占镍合金总消耗量的30%。

其余部分,约10%用于船舶和海上工程;约20%用于重要的高温领域,如飞机和固定式气体透平以及工业炉的高温部件;电子元件中的软磁材料和可控膨胀合金占了镍基合金总消耗量的20%;剩余者用作热阻元件、汽车应用(如火花塞电极)以及铸币。

大多数镍基合金以变形材料使用。镍基铸造合金仅有一小部分用于化学工业和电力工业,因而未在此详述。但镍基铸造合金,主要是熔模铸造,对于制造航空涡轮发动机叶片是非常重要的,这些是本丛书第7卷第14章的主要内容。

7.1.2 湿腐蚀应用

· p. 350 ·

镍基合金用作耐湿腐蚀材料,是在环境恶劣、不锈钢腐蚀太快、而非金属材料由于磨蚀或其它损坏也不具有长的使用寿命的情况下才采用的。镍基合金耐湿腐蚀的应用领域包括:化学工业中处理和输送腐蚀性介质;环境技术(例如废气除硫装置);船舶和海上技术。从广义上讲,非合金化镍用作铸币材料亦属湿腐蚀应用范畴。与力学性能不同,腐蚀抗力不是材料的性质而是一种行为模式。这种行为模式总是取决于材料与周围腐蚀介质之间的反应,而反应的类型和速率则受控于在合金表面形成的钝化膜或耐蚀膜。在本文中,对材料科学和工艺的一般基础进行了阐述,而对应用在湿腐蚀环境中镍基合金的行为未作任何预测。即使是标准腐蚀试验——晶间腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀的试验结果,也只是反映了试验条件下该合金的行为,不宜作为材料的本征性能数据。但经验使我们能得出在什么样的腐蚀条件下需要使用镍基合金的结论。在许多情况下,直接在设想的腐蚀介质中进行试验,以最终决定何种合金能够使用或不能使用,也是不可靠的。

除耐蚀性以外,可焊性是镍基合金在这一应用领域的第二个重要特性。像腐蚀抗力一样,可焊性也不是合金的一种性质,而是一种行为模式,是材料在焊接过程中产生反应的结果。当采用一种普通的焊接方法时,材料应该是可焊的。否则,容器、管道、沟槽、法兰件等就不可能制造出来和连接在一起。

7.1.3 高温应用

镍基合金在高温下的应用，是当钢在此温度下不具有足够的长时高温蠕变抗力的时候。即在约 550℃以上直至约 950℃环境中长期服役，材料的蠕变断裂强度是要以 100 000h 为考核标准的。甚至温度升至约 1200℃时，寿命要求虽然较短，如 1000h 为考核标准，或者用于特种工业炉，其工作寿命要求达几年。除高温蠕变抗力外，对于各种热的气体介质具有足够的腐蚀抗力，也是该应用领域对材料的一项重要要求。在大多数情况下，我们关心的是氧化问题。通常，在抗循环氧化方面，镍基合金比耐热钢要优越得多。在各种工业高温应用和环境技术中，对碳化、硫化、氮化和氯化作用的良好耐蚀能力，也是该类材料的重要特性。

对于高温应用的镍基合金，除蠕变抗力外，没有确切理由对力学性能提出其它特殊要求。但应对材料所具备的力学性能精确控制，使其在通常的力学条件下，能承受尽可能大的应力，能进行冲压、模锻、切削等成型加工，这些要求，对于镍基合金在湿腐蚀应用(7.1.2 节)和电气应用(7.1.4 节)中都是同样需要的。

7.1.4 电气应用

• p. 351 •

镍铁合金(包括有或没有其它合金组分)被选作电感应部件的磁芯材料。电感应磁芯材料要求工作时能量损失极小。此时，比较便宜的铁硅合金或非金属铁氧体就不能满足要求了。磁导率是决定材料质量的首要性能，对于给定成分的合金来说，很大程度取决于最终退火所获得的晶粒尺寸，而晶粒大小又与冶金过程造成的非金属夹杂的密度和分布有关，即与合金熔体的脱氧有关。

镍基合金在电气领域的另一应用是作热电阻元件。特殊的电阻及电阻对温度的依存关系是其重要的特性。在循环加热条件下对氧化或其它腐蚀气氛的抗力，决定了元件的使用寿命。在这一应用领域，镍基合金优于铁基合金，是由于有下列几方面的优点：如元件更容易加工制作；更好的热稳定性；更高的蠕变抗力；与绝缘体 MgO 粉和氮化炉炉内气氛更好的相容性。

火花塞电极是镍基合金在汽车上的主要应用，是电气和高温应用的结合。其主要技术要求是在发动机工况条件下，对高温气体腐蚀有足够耐蚀性和高的导热性能。同时，有合适的硬度，以便使加工电极的工具有更长的使用寿命。

7.2 成分、组织、性能和行为

7.2.1 湿腐蚀应用的镍基合金

7.2.1.1 成分、组织和力学性能

主要的合金化组分

表 7-1 列出了几种典型的耐湿腐蚀镍基合金的名义化学成分。表中最前面的两个牌

号是未合金化的镍，分高碳（max. 0.05 mass%）和低碳（LC）（max. 0.02 %）两种形式。镍铜合金 400 合金和可时效硬化的 K-500 合金系列都得到广泛的应用。准二元镍钼合金 B-2 和 B-4 合金，仅在非常特殊的领域应用。Ni-Cr-Fe 合金可看成是奥氏体不锈钢高镍含量的分支。同样，对于 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金系列来说，除了铬和铁作为主要合金成分外，还添加了钼和钢。而对于 Ni-Cr-Mo 合金系列，将铁含量限制在一定范围。

• p. 352 •

从表 7-1 中的合金成分可知，耐湿腐蚀镍基合金的主要相图是 Ni-Cu 和 Ni Mo 二元

表 7-1　湿腐蚀应用的镍基合金名义化学成分

牌号		主要合金成分（%）					
合金	商品名	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	其它
Ni							
200	Nickel 99.2	>99					
201	LC-Ni 99.2	>99					
Ni-Cu							
400	Nicorros	64			32	1.8	1 Mn
k-500	Nicorros Al	65			30	1	0.6 Mn
							2.8 Al
							0.45 Ti
Ni-Mo							
B-2	Nimofer	69		28		1.8	0.7 Cr
B-4	Nimofer	66		27		3	1.3 Cr
Ni-Cr-Fe, Nicrofer							
800 L	3220 LC	32	21			45	0.5 Ti
							0.25 Al
600 L	7216 LC	74	16			9	0.25 Ti
690	6030	61	29			9	0.25 Ti
Ni-Cr-Fe-Mo-Cu, Nicrofer							
28	3127 LC	31	27	3.5	1.3	35	
31	3127 hMo	31	27	6.5	1.2	31	1.7 Mn
							0.2N
20	3620 Nb	38	20	2.4	3.4	34	0.2 Nb
825	4221	40	23	3.2	2.2	31	0.8 Ti
G-3	4823 hMo	48	23	7	2.0	19	0.3 Nb
48	4823 Ti	49	21	6.5	1.9	18	1.9 Ti
							0.6 Al
Ni-Cr-Mo, Nicrofer hMo							
625	6020 hMo	62	22	9		3	3.4 Nb
C-276	5716 hMoW	57	16	16.		6	3.5 W
C-4	6616 hMo	66	16	16		1	0.3 Ti
22	5621 hMoW	59	21	14		2	3 W
59	5923 hMo	59	23	16		1	

相图(Massalski,1991)和 Ni-Fe-Cr(Rivlin 和 Raynor,1980)、Ni-Cr-Mo(Raghavan 等,1984)三元相图。通常,变形镍基耐蚀合金设计成单相奥氏体,即使用时为面心立方晶体结构,且大多是处于软化退火再结晶或固溶退火再结晶状态。由于 Ni-Cu 二元相图简单,对于 Ni-Cu 系的 400 合金,达到上述组织和状态是不成问题的。然而,对于 Ni-Mo 系的 B-2 合金来说,根据表 7-1 的该合金的成分范围,在低于 840℃时将形成金属间化合物 Ni_4Mo。为了保持固溶体完全的面心立方结构,必须采用淬火或从高温快速冷却下来的工艺,这对大截面的板材和锻件,在实际操作中是很难办到的,会因金属间化合物的形成而使材料脆化、开裂。如表 7-1 所示,在 Ni-Mo 合金中添加一些铁和铬是十分有益的。因为这些元素可延缓金属间化合物的形成(Büth 和 Köhler,1992)。基于上述原理,开发出 B-4 合金,提供了容易加工处理的材料。同时,由于提高了铁和铬的含量,可降低使用时的应力腐蚀开裂倾向(Köhler 和 Heubner,1994).

• p. 353 •

要求单相奥氏体面心立方显微结构,对于表 7-1 所列的 Ni-Cr-Fe 合金来说,与相应的三元相图相对照,是不相矛盾的。但对于大多数的 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金和 Ni-Cr-Mo 合金来说,情况就不一样了。因为这些合金的成分位置,紧靠着单相奥氏体与多相区的边界,金属间化合物往往会在合金中出现。图 7-1 表示 Ni-Cr-Mo 三元相图的 1250℃和 850℃的等温截面(Raghavan 等,1984)。由图可见,随着铬含量的增加,超出单相奥氏体 γ 相区后,出现金属间化合物 δ,μ,p 和 σ 相。μ 相只是在较低温度时才出现。这些密排的、硬而脆的相,将面心立方奥氏体相区与体心立方 Cr-Mo 相区隔开,它们降低合金的延展性,夺走能提高奥氏体基体腐蚀抗力的添加元素铬和钼。如果这些相在低于 1000℃的温度下从奥氏体固溶体中析出,将造成析出相周围基体中铬和钼的贫化。然而,必须指出,如果这些金属间化合物数量有限,且弥散分布在与变形合金相同成分的铸造显微组织中,例如在焊缝中,其影响较小,在实际应用中是允许的(Heubner 等,1990;Kirchheiner 等,1992)。

• p. 354 •

为了避开图 7-1 的多相区,必须考虑其它添加元素对相区边界位置的影响。这可以通

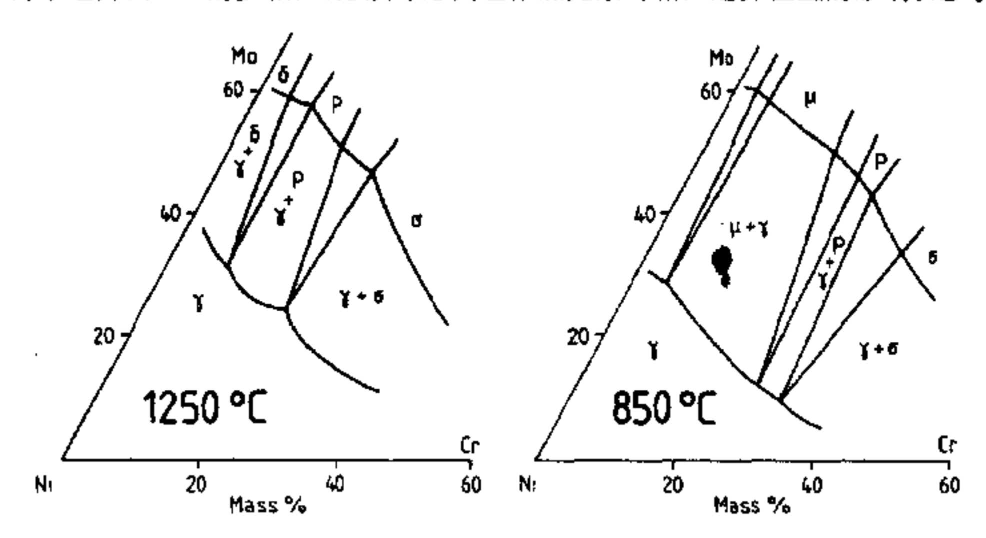


图 7-1 Ni-Cr-Mo 三元系在 1250℃和 850℃时的等温截面(根据 Raghavan 等,1984)

过相的计算近似求得。最近的一种方法(Morinaga 等,1984)是计算合金的原子 d 轨道电子的平均能量。

$$\overline{M}_d = \sum_{i=1}^{n} X_i \cdot (M_d)i \tag{7-1}$$

式中,X_i 是 i 组元的摩尔分数(有 n 个组元),$\overline{M}_d$ 是 d 轨道电子平均能量。

根据上式,如果 $\overline{M}_d$ 超出了下列温度函数所得出的值,σ 相将会析出。

$$\overline{M}_d = (6.25 \times 10^{-5}T) + 0.834 \tag{7-2}$$

式中,T 为开氏温度。

图 7-2 表明,在 Ni-Cr-Mo 系 850℃等温截面内,计算值与实验建立的 γ 相区边界符合得很好。

根据图 7-3,Ni-Cr-Mo 三元相图 1250℃的等温截面,实验结果与计算值有较大差别。同时,图 7-3 还表明,根据相计算,如果加入 3.5%的铌至 Ni-Cr-Mo 合金中,γ 相区边界将会移动,相区缩小(Heubner 和 Köhler,1992)。

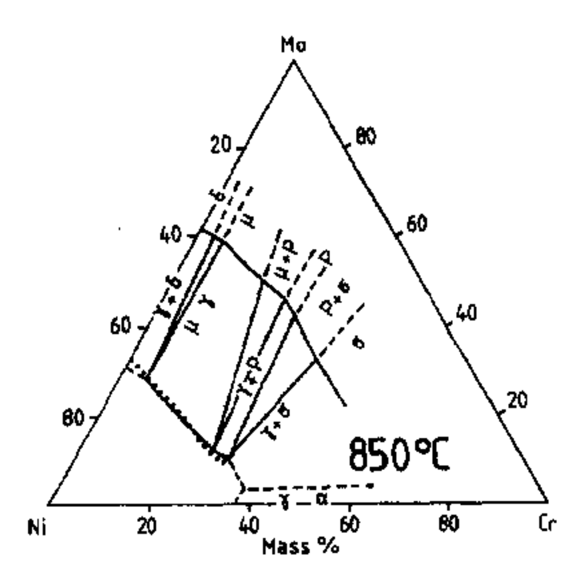


图 7-2 Ni-Cr-Mo 三元系 850℃等温截面相平衡线根据实验结果(Raghaven 等,1984)等 $\overline{M}_d$ 线根据(7-2)式求得 $\overline{M}_d$=0.905(850℃)(……表示)

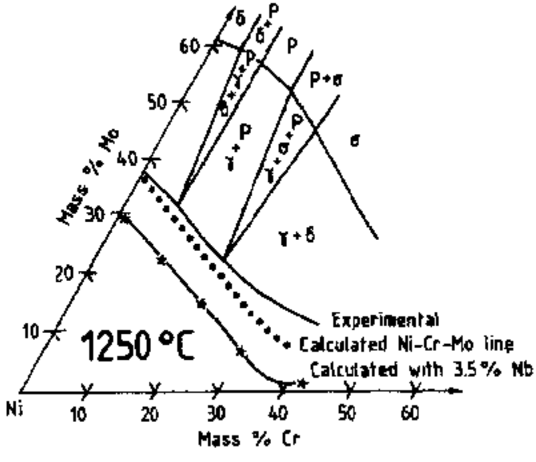


图 7-3 Ni-Cr-Mo 三元系 1250℃等温度截面相平衡线根据实验结果(Raghaven 等,1984)等 $\overline{M}_d$ 线根据(7-2)式求得:$\overline{M}_d$=0.929(1250℃)(……表示)另一条线为添加 3.5%Nb 的计算结果(Köhler 和 Heubner,1992)(—＊—表示)

Ni-Cr-Mo 合金和大多数 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金,显微结构设计成奥氏体,而奥氏体只能在高温形成,所以,合金的最终高温退火必须快速冷却,以防止金属间化合物的沉淀。表 7-2 是表 7-1 所列合金的最终退火处理规程。由于合金在湿腐蚀环境中应用有温度限制,金属间化合物一般不会在使用期间析出。然而,在制造容器、管道和其它设备时,需将板材、管材进行焊接或热成型。金属间化合物有可能在上述制造过程中析出。因为材料的部分或整体已被加热到中等程度的温度,同时,由于工件尺寸或其它原因,又不能进行最终的高温退火。

表 7-2 湿腐蚀应用的镍基合金软化退火和固溶退火热处理规程[a]

牌号		软化退火		固溶退火	
合金	商品名	温度,[b](℃)	冷却[c]	温度,[b](℃)	冷却[c]
Nickel					
200	Nickel 99.2	700—850	空气	—	—
201	LC-Ni 99.2	700—850	空气	—	—
Ni-Cu					
400	Nicorros	700—900	空气	—	—
k-500[c]	Nicorros Al	—	—	980—1040	水
Ni-Mo					
B-2	Nimofer	—	—	1050—1080	水 空气喷射
Nickel-chromium-ion, *Nicrofer*					
800 L	3220 LC	980-1050	水	—	—
600 L	7216 LC	920-980	水/空气	—	—
690	6030	950-1050	水	—	—
Ni-Cr-Fe-Mo-Cu, *Nicrofer*					
28	3127 LC	—	—	1080—1150	水
31	3127 hMo	—	—	1130—1180	水
20	3620 Nb	980-1010	水	—	—
825	4221	920-980	水/空气	—	—
G-3	4823 hMo	—	—	1130—1170	水
48[d]	4823 Ti	—	—	1150—1190	水
Ni-Cr-Mo, *Nicrofer* hMo					
625	6020 hMo	950-1050	空气	1100—1180	空气
C-276	5716 hMoW	—	空气	1080—1135	水 空气喷射
C-4	6616 hMo	—	—	1050—1080	水 空气喷射
22	5621 hMoW	—	—	1105—1135	水 空气喷射
59	5923 hMo	—	—	1100—1180	水 空气喷射

a. Heubner(1978b),资料来自 Krupp VDM GmbH;

b. 在该温度保温适当时间,通常为 3—4min/mm;

c. 在大多数情况下,带材在光亮退火过程中,保护气体提供了足够的冷却;

d. 固溶退火后,根据表 7-3 的规程,进行时效硬化处理.

因此,充分了解时间-温度-析出行为(TTP)之间的关系,以及导致材料性能变化的规律是必要的。作为例子,图 7-4 表示 Ni-Cr-Mo 系 59 合金的时间-温度-析出行为的关系(Agarwal 等 1991;Heubner 和 Köhler,1992)。

• p. 356 •

可以预料,沉淀从晶界开始。900℃,6 分钟后,首次在光学显微镜下观察到沉淀物。

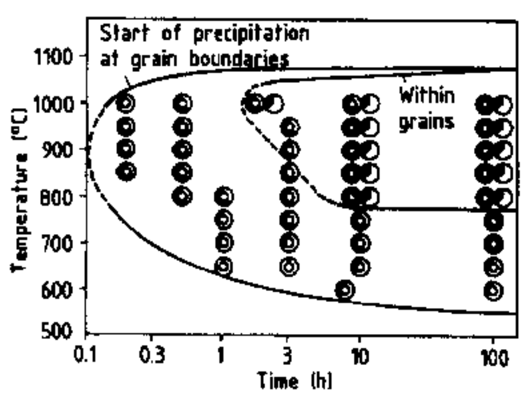


图 7-4 59 合金等温的时间-温度-沉淀(TTP)图采用光学显微镜方法建立,合金成分(%):60.8Ni-22.7Cr-15.6Mo-0.3Fe-0.03Si-0.005C 图例:○自由沉淀,◎晶界沉淀开始,◎一些晶界沉淀,●晶界沉淀还不完全,●沉淀物完全覆盖了晶界,◐一些晶内沉淀(晶粒体积的 max.1%),沉淀物为晶粒体积的 1%—5%,沉淀物超过 5%. ©NACE 准许翻印

连续的实验是在 550—1050℃温度范围内进行。该合金的析出相成分(%)为:31.8Mo-20.3Cr-48.2Ni(与 Ni-Cr-Mo 相图相符),称为 μ 相。虽然这个合金碳含量仅为 0.005mass%,也可能伴随着有碳化物(M_6C)的沉淀(Heubner 和 Köhler,1992)。该合金在固溶退火状态下冲击韧度值非常高,按 ISO 标准制备的 V 型缺口试样,在 −196℃的低温环境下测得的冲击韧度值为 300J。

图 7-5 表明,冲击韧度高数值随着在图中标示的中等温度退火时金属间化合物的沉淀而降低。但是,即使是退火 8h 以后,其冲击韧度值还有 100J 以上。时间-温度-敏感度(TTS)图示于图 7-6,试验根据 ASTMG 28A(24h)进行,试样在硫酸铁-硫酸溶液中进行腐蚀,以试样晶间腐蚀深度达到 0.05mm(2mils)为标准。在 850℃时,仅约 2h

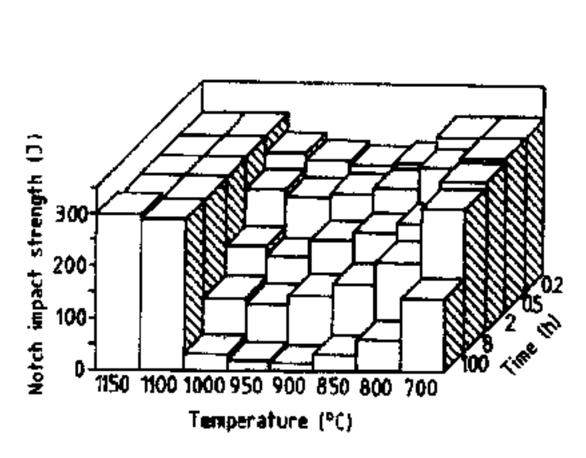


图 7-5 59 合金等温的时间-温度-冲击韧度图合金成分(%):60.8Ni-22.7Cr-15.6Mo-0.3Fe-0.03Si-0.005C. 根据 ISO 标准制备 V 型缺口试样,室温下测定(Agarwal 等,1991).

©NACE 准许翻印

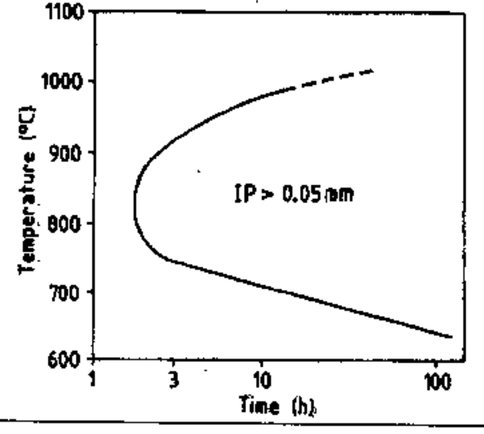


图 7-6 59 合金等温的时间-温度-敏感度图合金成分(%):60.8Ni-22.7Cr-15.6Mo-0.3Fe-0.003Si-0.005C 试样在沸腾的 42g/L 硫酸铁−50%硫酸溶液中浸蚀 24h(ASTM G-28 方法 A),以晶间渗透(IP)超过 0.05mm(2mils)表示(Agarwal 等,1991).

©NACE 准许翻印

就达到了标准渗透深度。迄今为止,其比在任何其它 Ni-Cr-Mo 合金中观察到的渗透深度都要大。(Kirchheiner 等,1990)

• p. 357 •

作为另一个例子,图 7-7 表示 G-3 合金的时间-温度-沉淀过程曲线(Heubner 和 Köhler,1992)。沉淀也是首先在晶界开始,但有两个不同的反应发生:一个是 σ 相的沉淀,

在 900℃，大约 20min 以后，在光学显微镜下可以观察得到；另一个是碳化物的沉淀，在 650℃，大约 6min 以后，在光学显微镜下已清晰可辨。但是，这种碳化物沉淀的动力学过程很慢，覆盖晶界需要很长时间，采用 ASTM G28A 标准试验方法进行检验，晶间渗透50μm 需要 3h（Heubner 和 Köhler，1992）。

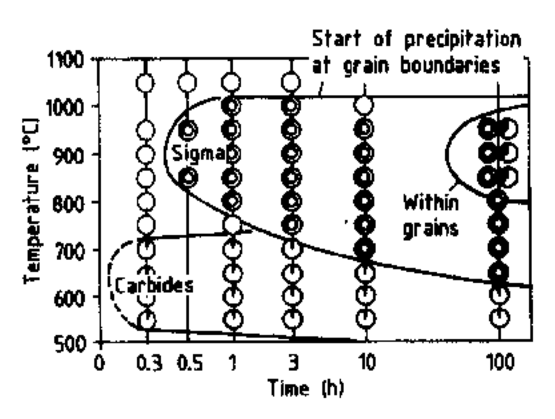


图 7-7　G-3 合金等温的时间-温度-沉淀过程图　采用光学显微镜方法建立。合金成分（%）：47.6Ni-22.6Cr-19.7Fe-7.1Mo-2.0Cu-0.4Mn-0.3Nb-0.03Si-0.01C（Heubner 和 Köhler，1992）。图例参见图 7-4

伴存元素：

碳和其它元素

对于图 7-7，这里继续予以说明。必须指出，碳以石墨的形式沉淀时，只是在非合金化镍（表 7-1 中的 200 合金）中才会发生。在 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 和 Ni-Cr-Mo 合金中，除了有金属间化合物沉淀外，碳以碳化物形式沉淀。在中等温度（约 300℃或稍高）下，在非合金化镍中，石墨优先在晶界沉淀，损害其延展性，采用低碳镍或 LC 级 201 合金就能防止这一现象，这就是这一级别的镍存在的原因。

• p. 358 •

表 7-1 所列的耐湿腐蚀的镍基合金，除 Ni-Cu 合金外，都制成低碳的，其碳含量最高为 0.025%，甚至更低。典型的 Ni-Cr-Mo 合金：C-276、C-4 和 59 合金，碳含量约为 0.005%，这应归功于 60 年代对镍熔体引入了氩氧脱碳（AOD）和真空氧脱碳（VOD）技术，使镍冶炼取得技术进步。在此之前所生产的合金，原始设计碳含量高，典型例子是表 7-1 中的 825 合金和 20 合金。在 825 合金中，高含量的钛是用来吸收碳的，使其在约 950℃（参见表 7-2）高温下，所谓稳定化软化退火过程中形成 TiC。一般说来，950℃作为最终稳定化退火温度是足够高的了，合金已经完全再结晶。但是为了使大多数碳沉淀析出，同时又希望温度尽可能低些。尽管现在大多数情况下，合金碳含量限制在 0.015%以下。但由于传统观念，在该类合金的技术要求中仍保留着高的钛含量和最终稳定化退火工艺。然而，某些对强度有较高要求，某些海上应用材料，高碳（0.04—0.05%）镍合金仍可以生产，也没有任何其它改变的必要。同理，现在生产的 Nicrofer3620Nb 系列的 20 合金，Nb 也是所谓的"碳稳定剂"，它可以较低的含量固定碳。由于碳化铌有强烈的晶界沉淀倾向，能大大地降低合金的延展性和抗晶间腐蚀的能力，因此，铌不适于作碳稳定剂。典型的幸存者、而且今后仍会使用的铌稳定镍基合金是耐湿腐蚀的 625 合金。但该合金在制造过程中必须十分小心，因为大部分碳化铌的沉淀发生在再结晶完成之前。

其它需要严格控制的伴存元素是硫、磷、硅。硫超过 0.005%时，会降低合金的耐点腐蚀能力。硅会加速前面提到过的金属间化合物的沉淀。现在，Ni-Cr-Mo 合金典型的硅含量为 0.04%左右（Agarwal 等，1991）。

时效硬化合金的组分

尽管耐湿腐蚀合金大多是在软化退火或固溶退火状态下使用，但有些应用零件需要

冷加工，材料处于冷作硬化状态。例如油、气行业的钻孔设备。该类零件要求良好的耐蚀性和高比强相结合，在这种情况下，也可采用时效硬化型合金。例如在 K-500 合金中(Volk，1970)，时效硬化是通过 γ'〔$(Ni.Cu)_3Al$〕相，在 48 合金中(Bryant 等，1990)，是通过 γ'〔$Ni_3(Ti.Al)$〕相的沉淀达到硬化的。图 7-8 表示出两类合金充分时效硬化后的 γ/γ' 显微结构。

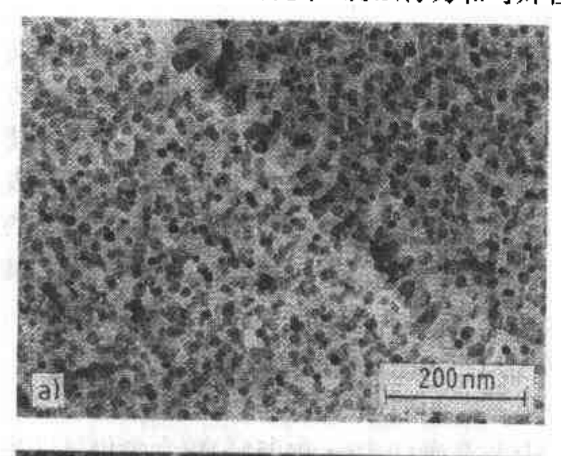
Ni-Cr-Al-Ti 系四元相图(Taylor，1956)示于图 7-9，必须考虑到同时发生碳化物和 σ 相等其它相的沉淀，实际情况会复杂得多(Bryant 等，1990)。以 48 合金作为例子，为了避免高温时效产生晶界沉淀而使合金脆化，时效处理宜在相对低的温度下进行。另一方面，为了获得高强度，时效温度又要求相对的高。因此，时效处理只能在较窄的温度范围内进行。表 7-1 所列的两种时效硬化合金的典型热处理规程示于表 7-3。

• p. 360 •

广泛应用的高温超合金——718 合金(参见 7.2.2.1)亦用于湿腐蚀环境。由于铌含量高，625 合金也有一定的时效硬化能力(Köhler，1991)。添加钛后该合金时效硬化能力还可进一步提高(Frank 和 DeBold，1988；Hibner，1991)。另外一个时效硬化合金 825 的改型合金定名为 925 合金(Ganesan 等，1987)。

力学性能

虽然在大多数情况下，腐蚀行为和可焊性是耐湿腐蚀镍基合金起决定作用的特性，但



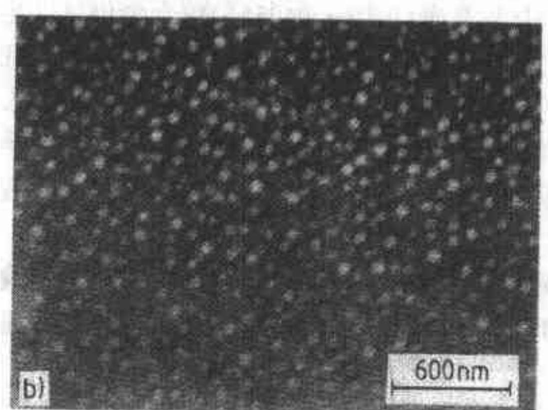


图 7-8 γ/γ' 显微结构 TEM 照片

(a)K-500 合金，明场；(b)48 合金，暗场

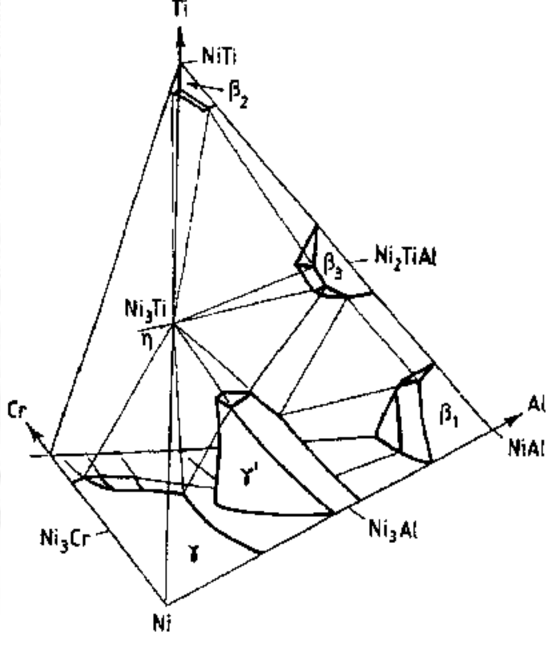


图 7-9 Ni-Cr-Al-Ti 相图(750℃)(Taylor，1956)

对其力学性能也必须了解，以便对它们用作工程材料时作出评估。表 7-4 提供了该类镍基合金在室温拉伸实验中力学性能的基本指标。

表 7-3 湿腐蚀应用镍基合金固溶退火或热成型后的热处理规程[a]

牌号 合金	牌号 商品名	时效硬化处理 温度(℃)	时效硬化处理 时间(h)
k-500	Nicorros Al	1) Ⅰ 595	16
		Ⅱ 540	6
		Ⅲ 480	8
		Ⅰ和Ⅱ以及Ⅱ和Ⅲ之间随炉冷却	
		2) Ⅰ 595	16
		Ⅱ 以 8—14℃/h 冷却到 480℃	
		3) Ⅰ 640	2
		Ⅱ 炉冷至 480℃在 10 小时以上	
48	Nicrofer 4823 Ti	1) Ⅰ 750	4
		Ⅱ 以 15℃/h 冷至 600℃	
		Ⅲ 空冷	
		2) Ⅰ 730	8
		Ⅱ 以 15℃/h 冷至 580℃	
		Ⅲ 空冷	
		3) Ⅰ 730	4
		Ⅱ 以 15℃/h 冷至 580℃	
		Ⅲ 空冷	

a. Heubner (1987 b)，资料来自 Krupp VDM GmbH.

表 7-4 湿腐蚀应用镍基合金室温力学性能(最小值)[a]

牌号 合金	牌号 商品名	$R^b_{p0.2}$ (N/mm²)	R^c_m (N/mm²)	A^d_5 (%)
Ni				
200	Nickel 99.2	100	370	40
201	LC-Ni 99.2	80	340	40
Ni-Cu				
400	Nicorros	180	450	35
k-500	Nicorros Al[e]	690	965	20
Ni-Mo				
B-2	Nimofer	350	760	40
Ni-Cr-Fe, Nicrofer				
800L	3220 LC	180	450	35
600L	7216 LC	180	550	30
690	6030	300	600	45
Ni-Cr-Fe-Mo-Cu, Nicrofer				
28	3127 LC	220	500	35
31	3127 hMo	320	690	50
20	3620 Nb	240	550	30
825	4221	240	550	30
G-3	4823 hMo	240	620	45
48	4823 Ti[f]	800	1100	20
Ni-Cr-Mo, Nicrofer hMo				
625	6020 hMo	415	830	35
C-276	5716 hMoW	310	750	30
C-4	6616 hMo	305	700	40
22	5621 hMoW	310	690	45
59	5923 hMo	350	710	45

a. Krupp VDM GmbH(1992)； b. 屈服强度；c. 断裂强度；d. 伸长率；e. 最后热加工，时效硬化；f. 固溶退火，时效硬化。

即使是粗晶材料也能够达到表 7-4 所列出的力学性能最小值。实际上，除少数情况采用加工硬化或时效硬化状态的合金外，大多数耐湿腐蚀镍基合金都是在软化退火或固溶退火状态下使用，即在已经再结晶的条件下使用。因此，材料的力学性能将取决于合金固溶强化程度和晶粒尺寸。固溶强化程度由合金化学成分决定，根据使用者的技术要求，化学成分可在小范围内调整。根据材料的前期加工处理和最终退火温度，晶粒尺寸可在 50—250μm之间变化，在多数情况下，耐湿腐蚀镍基合金的晶粒尺寸在 125－180μm 之间。通常，断面较小的制品，其晶粒尺寸可以得到较严格的控制，但对于大尺寸板材或锻件就很难避免出现粗晶。在制造小断面材料时，例如加工线材或薄板，最后工序为拉直或平整，将给予材料轻微的加工硬化，这在大件中就不会发生。因而小件典型的屈服强度值会高于表 7-4 中所示的数值，小截面材料比大截面材料有更高的屈服强度。

· p. 361 ·

可以预计到，对于耐湿腐蚀镍基合金，延展性一般不是问题，但又有可能被石墨、碳化物或金属间化合物在晶界的沉淀而使其大大降低。这不仅对时效硬化型合金是如此，对非合金化镍也是如此。因而非合金化镍使用温度超过 300℃时，就必须采用低碳级的。对于长期用作耐湿腐蚀的压力容器用镍基合金，其最高操作温度是根据安全要求来确定的，也就是根据晶间沉淀倾向（图 7-4 和图 7-7）及伴随的延展性丧失程度来决定的。根据德国 T ÜV压力容器标准（T ÜV 是安全检查的权威标准）耐湿腐蚀镍基合金最高使用温度（压力容器用）规定如下：

400℃：B-2，800L，C-4，C-276 合金；

425℃：400 合金；

450℃：600L，625，825 合金；

600℃：201 合金。

最后必须指出，时效硬化型合金，例如 K-500 合金，在海洋环境中应用时，因与某些电位更负的金属（例如碳钢）直接连接，或由于阴极保护系统不完备，会发生吸氢反应，可能造成延展性损失（Bryant 和 Wallis，1988）。吸氧反应在下述情况也会发生：如果含硫的润滑剂与油气田底部的碳钢设备接触，当温度升高时，润滑剂发生分解。还有一种特殊的延展性丧失形式——应力腐蚀开裂，将在后面部分论述。

7.2.1.2 成分、腐蚀行为和特殊用途

一些专著（Volk，1970；Friend，1980；Heubner，1987a，1995）和专题研究报告（Klarstrom 等，1987；Brill，1992），或多或少地论述了镍基合金的腐蚀行为，所以本节集中论述更重要的方面——现行手册（Krupp VDM GmbH 1992）上标明的特殊用途。

下面将用到氧化和还原性溶液或酸性等术语，虽然它们的科学含义是不确切的，但这些术语今天已被广泛采用。氧化性酸是那些像 NO_3^- 的阴离子或氧在水溶液中充当氧化剂，而所谓还原性酸仅仅只有 H^+起氧化剂作用。有很多混合情况，例如原还性酸中溶解有氧或氧化性离子。

镍

耐湿腐蚀的普通商用非合金镍，主要是表 7-1 所列出的 Ni200 和低碳级 Ni201，其纯度在 99mass%以上，铁和锰为杂质的主要成分，还有更高纯度的镍。

正如 Friend（1980）所指出，镍的标准还原电位比铁正，比铜负。由于镍的析氢超电压高。它不能从任何普通的非氧化性酸中迅速置换出氢，提供通常标志腐蚀进程所需要的氧。镍还能生成一层钝态的氧化膜保护自己，因此，在使用中通常观察到它比铜更为稳定。

· p. 362 ·

非合金化镍最突出的特性是它对高浓度和高温下碱金属（例如钠和钾）的氢氧化物有良好的耐蚀性能，对非氧化碱性和中性盐也同样如此。低合金化的奥氏体不锈钢，可用在 100℃以下、浓度小于 50%的 NaOH 溶液中，而更恶劣的条件就得考虑非合金化镍了。前面已经解释过，超过 300℃时就必须使用低碳的 201 合金。在无氧的碱性介质中，随着合金中镍含量的增加，所谓“腐蚀破裂”的抗力也增加。非合金化镍足以抵御这种腐蚀。然而，

对含氧的碱性介质，镍和铬的含量都必须高，也就是说，必须采用 Ni-Cr-Fe 合金才能抵御腐蚀破裂。

镍很快被氧化性酸腐蚀，而对大多数不通气的有机酸和其它有机化合物有很好的腐蚀抗力。另外，镍对各种类型的水，包括快速流动的海水都有很好的耐蚀性能。非合金化镍的典型应用还包括塑料生产和食品生产设备中的特殊部件。

镍铜

表 7-1 所列的 400 合金和它的时效硬化改型合金 K-500，是最常用的 Ni-Cu 合金。对于当今技术来说，它们最重要的特性是对各类水有很好的腐蚀抗力。因此 400 合金的主要用途包括：给水加热器、蒸汽发生器、发电厂的热交换器、溢水口溅射区护层、近海油气田生产平台的支柱等。K-500 合金除耐蚀性好以外，还有高的强度，它广泛用于船舶和海洋技术领域，包括泵和推进器叶片，阀门和衬套，仪表外套，油气生产装置的部件等。另外，400 合金由于含镍量高，能耐除氢氧化铵以外的大多数碱金属的氢氧化物腐蚀，对非氧化性碱性盐、中性盐以及高温下的卤素气体也有良好的耐蚀性能。同时，400 合金还对稀盐酸和非氧化性氯盐有抗蚀能力，也能防水解，因此，该合金的另一应用领域是制造盐的浓缩和结晶装置、氯乙烯单体生产装置(VCM)、以及提炼原油的冷凝设备等。

镍钼

金属钼对盐酸、磷酸、氢氟酸的非氧化性溶液，在大多数的浓度和温度下，以及对 60%左右的沸硫酸都有很好的耐蚀性能。

钼添加到镍中，随钼含量的增加，镍合金对各种环境的耐蚀能力也随之增加。Ni-Mo 合金中通常含钼量为 26%－35%，是少数几种对任何浓度和温度的盐酸都具有耐蚀性能的金属材料之一(Friend，1980)。

表 7-1 中 Ni-Mo 系的 B-2 合金，在现代技术中得到广泛应用。实际应用有：接触不同浓度和温度(包括沸点)的盐酸的装置，在氯化氢气体和醋酸、硫酸、磷酸介质中都可以应用。在硫酸溶液中的等腐蚀图示于图 7-10，这是 Ni-Mo 合金广泛用途的一个例子。由于 B-2合金的碳和硅含量低，易切削和耐热冲击，因而在很多情况下都进行焊接。B-4 是 B-2 的优秀变型合金，更易于加工，同时减小了使用时应力腐蚀开裂的风险(Köhler 和 Heubner，1994)。

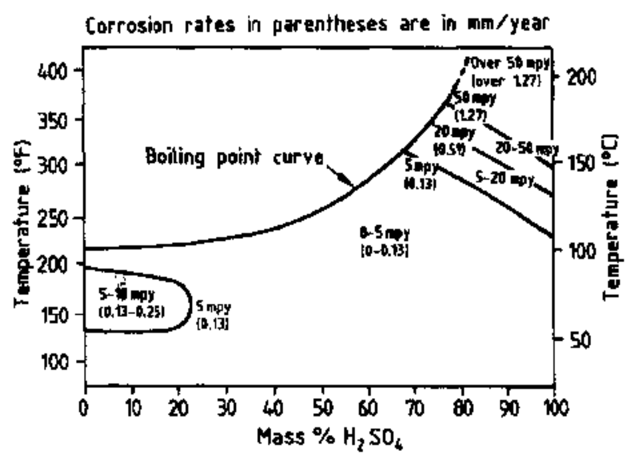


图 7-10 B-2 合金在静止、不通气的硫酸溶液中等腐蚀图(Lee 和 Hodge，1976；©NACE 准许翻印)

镍铬铁

铬加入镍中，能提高镍对强氧化介质的耐蚀性能。例如对硝酸、铬酸和含氧化性盐的酸溶液，但含氯化物的酸溶液除外。只要合金中铬含量在 10%以上，耐蚀性能随铬含量的增加而提高。在通气的酸溶液中，尤其是在高温下，铬含量最好超

过 18%(Friend,1980)。

因为湿腐蚀非常普遍,特别是对氯化物为主要介质的环境,合金中需要添加像钼这样的合金化元素,所以表 7-1 中所列的 Ni-Cr-Fe 合金,得到一些特殊应用领域的优先采用。

800L 合金是广泛应用的高温合金 800 的低碳改型合金,由于它对高纯高温水有特别的耐蚀能力,它已成为核电站和火力发电站中蒸汽发生器和给水加热装置的标准材料。对于核工业应用领域,还有一种专用的改型合金,钴含量限制在 0.1%以下,该合金也用于化学工业,例如铵生产装置。

600L 合金也是获得广泛应用的高温材料 600 合金的低碳改型合金,该合金对氢氧化铵、胺以及热脂酸耐蚀,应用于食品加工和药品行业。因为这些行业的设备要求对各方面都有很高的耐腐蚀性能,而且要求对氯化物应力腐蚀开裂完全不敏感。和 800L 合金一样,600L 合金的一个重要用途是制作压水反应堆(PWR)核电站的蒸汽发生器管道系统。

• p. 364 •

690 合金是从提高 600L 合金用作 PWR 型核电站蒸汽发生器管道性能的研究中发展起来的。热交换器管道表面由沸腾水和蒸汽所覆盖,压力和温度升高,某些部位产生局部腐蚀,导致应力腐蚀开裂和腐蚀破裂。提高铬含量,研制出 690 合金。该合金对处理通气的碱性介质也是很好的结构材料。在这种条件下,为了使合金具有足够的抗腐蚀开裂能力,高含量的镍和铬是必需的(Sedriks,1979)。由于 690 合金铬含量高,在处理核燃料回收时,废料溶入硝酸,而且含有氟,所以是强氧化性介质,在这样的条件下,该合金也具有良好的耐腐蚀性能(Heubner 和 Kirchheiner,1987)。

镍铬铁钼铜

铜加入不锈钢和 Ni-Cr-Fe-Mo 合金中,能提高它们对还原性酸的耐腐蚀性能。凭经验,铜的加入量最大限度可达 4%,显微探针分析表明,当合金发生腐蚀时,表面发现一层铜。这是提高合金耐蚀性能的原因,通过促进阴极反应使铜沉淀得以发生,从而使合金更容易钝化。另外,这一层铜可作为扩散阻挡层,降低金属的溶解速率(Heubner 等,1985)。但铜含量过高时,会引起抗局部腐蚀能力的降低(Heubner 和 Rockel,1986;Renner 等,1986)。因此,除 20 合金外,其它的 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金的铜含量都不超过 2%。如表7-1所示。

其它主要合金化元素铬和钼在前面已经论述过。如在不锈钢中,铬是提供钝化的最重要的合金化组分(Sedriks,1979)。而钼对合金抗氯化物介质的点腐蚀和缝隙腐蚀是至关重要的。抗点腐蚀的效果是铬的 3 倍,抗缝隙腐蚀效果是铬的两倍多(Renner 等,1986)。

除镍以外,铁是该系列合金的另一个基体元素,提高镍含量,用镍代替铁,可提高合金对钼和铬的固溶度,从而提高了合金的耐腐蚀性能。另外也增加了自身的阳极效应。因而随镍含量的增加,合金对低浓度酸的耐蚀性能也提高了,而且,对氯化物引起的应力腐蚀开裂的抗力也增加了(Rockel,1987)。

• p. 365 •

开发表 7-1 中 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金的主要目标是获得对较大浓度和温度范围内的硫酸、磷酸溶液有良好耐蚀性能的材料。对氧化和还原条件都要求如此。这一群体的老资格者是 825 合金,它在当今工业界仍不失为优秀材料。这个合金的成分处于 Ni-Cr-Fe 相

图的中央区，这个唯一合适的成分区能添加合金化元素使该合金在化学工业和海洋工程中有着多种用途。它也能用于强氧化条件如硝酸中（Heubner 和 Kirchheiner，1987），同时也是处理苛性物质的实用材料。20 合金和 825 合金有类似的优点，因为它们也有高的铜含量。其典型用途是作硫酸、磷酸设备中的热交换装置和管道系统。G-3 合金和它的时效硬化改型合金——48 合金，与 825 合金的主要差别在于提高了镍和铜的含量，因而提高了合金对点腐蚀和缝隙腐蚀的抗力。G-3 合金的典型用途是烟道中的脱硫装置，而 48 合金是为了用于酸性油气田而设计的（酸性气体是指含有硫化氢的天然气）。

28 合金和 825 合金的最大差别是，28 合金提高了铬含量，使它在氧化条件下有特殊的耐蚀潜力，该合金最令人感兴趣的是，能用于一方而要求耐硝酸腐蚀，另一方面要求对点腐蚀和缝隙腐蚀有高的腐蚀抗力的场所，例如在使用时会产生沉淀物或积垢的地方（Heubner 和 Kirchheiner，1987）。典型的用途是，处理被氯化物和氟化物污染的硫酸或磷酸设备中的热交换器（Kirchheiner 等，1989）。该合金也用作酸性油气田生产管道。

31 合金是最近才开发的一种 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金（Heubner 等，1989a，1991b）。它显示出在中性和酸性溶液中对点腐蚀和缝隙腐蚀良好的耐腐蚀性能。它接近于高镍合金材料。该合金在海水中的点腐蚀，只有在 75℃以上，其腐蚀电势才会有较大程度的降低，而对于强氧化介质（例如沸腾的恒沸点硝酸）的抗蚀能力，不因其含钼量高而减弱。另外，如表 7-5 所示，该合金对还原性介质，如热硫酸，表现出高的腐蚀抗力。对浓度高的氯化物冷水，包括海水，有综合的抗局部腐蚀的能力。对强氧化和强还原性热腐蚀介质都具有良好的耐腐蚀性能，这是 31 合金的独特优点。

表 7-5 31 合金在硫酸溶液（20%－80%）中浸渍 21 天的腐蚀速率[a]

H_2SO_4浓 度（%）	温 度（℃）	腐蚀速率（mm/年）
	60	0.001
20	80	0.002
	100	0.007
	60	0.002
40	80	0.004
	100	0.016
	60	0.002
60	80	0.010
	100	0.025
	60	0.004
80	80	0.019
	100	>6.0

a. Heubner 等(1991 b).

镍铬钼

• p. 366 •

从 Ni-Cr 合金在氧化性介质中的腐蚀行为和 Ni-Mo 合金在还原性介质中的腐蚀行为，可以推测到，镍基合金中的铬、钼含量都高时，它在氧化和还原介质中都会有很好的耐腐蚀性能。第一个此类型的材料是 30 年代采用的 C 合金，现在已经淘汰了。C-276 合金（见表 7-1）是该合金的改良型，改良型合金的基本成分中，碳和硅的含量都减少到原合金的 1/10 以下，分别减少到 0.005%和 0.04%的低水平，以减小晶间腐蚀的敏感性。为了进一步提高 C-276 合金的热稳定性，70 年代开发了该合金的改型合金，称为 C-4 合金（见表 7-1）。这一改进包括减少铁，去掉钨，以有效抑制在多数热加工过程中会遇到的晶界沉淀物的形成。稍后又开发了 22 合金，59 合金在 1990 年才推广应用，该合金在某些环境中的耐蚀性能表现出比 C-276 和 22 合金有更大的提高（Agarwal 等，1991）。

C-276 和 22 合金中的钨在腐蚀行为中的表现与钼相似。但与钨同量（%）的钼，在氧化介质中有较小的危害性，而在还原性介质中抗缝隙腐蚀比钨更为有效。铌在 625 合金中

的腐蚀行为资料较少，其作用有可能与钼类似。

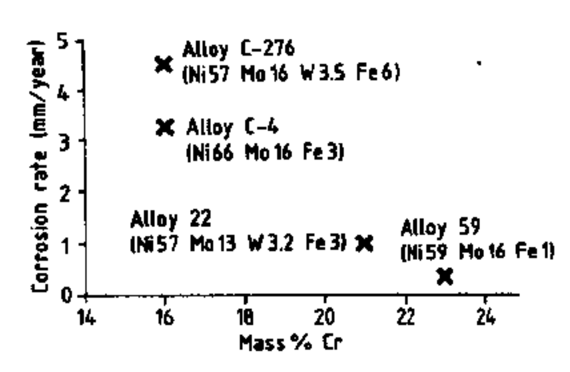


图 7-11 Ni-Cr-Mo 合金在 50%H_2SO_4+42g/L $Fe_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$ 溶液中的腐蚀行为(根据 ASTM G-28 方法 A)(Kirchheiner 等,1990;©NACE 准许翻印)

图 7-11 表示四种不同的 Ni-Cr-Mo 合金在沸腾的强氧化性硫酸试验溶液中的腐蚀速率。和前面预计的一样，腐蚀速率随铬含量的增加而降低。即 59 合金在该试验条件下表现最好，C-276 和 C-4 腐蚀行为的差别主要是由于 C-276 合金含有钨，使其在氧化试验条件下耐蚀性较弱。但 C-276 合金在被氯污染的浓缩硫酸中，其耐蚀性能比 C-4 合金优越，例如烟气除硫装置中所发生的那样。这已由在所谓“潮湿毁灭”溶液中的临界点腐蚀温度(cpt)和临界缝隙腐蚀温度(cct)数据所证实，见表 7-6。在这样的条件下，C-276 合金胜过 C-4 和 625 合金，而 59 合金比它们都好(Kirchheiner 等,1992)。在其它还原性介质中，59 合金也有令人满意的表现。图 7-12 表示 59 合金在盐酸中的等腐蚀图，在图中的整个浓度范围内(直至 40%HCl)，在 40℃(104℉)的温度下，其腐蚀速率为 0.13mm/a(5mpy)，上述实验证实，59 合金比其它 Ni-Cr-Mo 合金：C-276 合金、22 合金以及 625 合金的耐腐蚀性能都要好(Agarwal 等,1991)。

• p. 367 •

表 7-6 在含有氯化物的硫酸溶液中，合金的临界点腐蚀温度(cpt)和临界缝隙腐蚀温度(cct)[a]

溶液	合金					
	59	22	C-276	C-4	625	
“潮湿毁灭”	>120	120	115—120	100	100	cpt(℃)
+7% H_2SO_4	110	110	105	85—95	85—95	cct(℃)
+3 Vol% HCl						
+1% $CuCl_2$						
+1% $FeCl_3\cdot 6H_2O$						

a. Kirchheiner 等(1990).

由于 C-276 合金和 59 合金有很好的耐腐蚀性能，使其有很多的应用领域：如石油化工和危险化工部门；纸浆和造纸工业；酸性油气田油井生产设备；烟道除硫装置以及相关应用。C-276 合金对当今油井底部设备因酸性气体中氯化物引起的应力腐蚀开裂有较强的抵抗能力，甚至在有元素硫存在的情况下也是如此。但对 100℃以下，介质中氢引起的应力腐蚀开裂却是敏感的。现在认为，这是合金中铁含量低造成

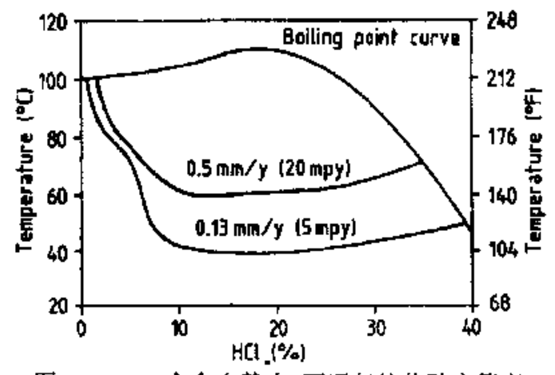


图 7-12 59 合金在静止、不通气的盐酸中等腐蚀图(Agarwal 等 1991;©NACE 准许翻印)

的。C-4 合金的腐蚀行为类似于 C-276 合金，但应用范围窄一些。另一方面，由于 C-4 合金有不同于一般的凝固特性和提高了的热稳定性，使其更易于焊接和加工成各种形状。C-4 合金在德国的化学工业界是最受欢迎的材料，而 276 合金则广泛应用于美国。在上面已经提到的应用领域中，若氧化条件强一些，而其它腐蚀条件弱一些，625 合金则是一个很好的现成的材料。

625 合金已被证实是很好的烟道除硫装置材料(Heubner 等，1987)。还可用作废料焚化炉的除尘器(Krause，1988)。因为废料焚化炉的腐蚀环境，使含 6%Mo 的奥氏体不锈钢不能承受，但此处又不要求很高级的合金(如 C-267 或 59 合金)，而 625 合金证明它可以适用。625 合金在船舶工业中也得到很好的应用。它适于堆焊(Heubner 等，1990)，同时，由于其焊件的铸造显微组织对局部腐蚀有强的抵抗力。因此，成为焊接含 6%Mo 的奥氏体不锈钢最通用的填充金属(Heubner 等，1989b)。在许多应用中，高成本的 Ni-Cr-Mo 耐蚀合金，实际上可用 Ni-Cr-Mo 和碳钢的复合板取代，使成本降低(Kirchheiner 和 Stenner，1993)。

· p. 368 ·

7.2.2 高温应用的镍基合金

7.2.2.1 成分、组织、力学性能和应用

主要的合金化组分

耐热镍基合金适用于 550℃以上的腐蚀性气体环境中，对强度没有太严格的要求。表 7-7 列出了几种最重要的商用耐热镍基合金。这些合金基本上是在 Ni-Cr-Fe 合金基础上加入铝和钛，对于 DS 合金和 45TM 合金还添加了硅。另外，45TM 含有少量稀土元素(RE)，通常添加以铈为主的混合稀土。合金中的碳含量对高温强度来说是至关重要的。这类合金的显微组织是面心立方的奥氏体基体和沉淀的碳化物，碳化物的数量取决于合金中含碳量、最终退火温度和使用时的温度和时间。

表 7-7 耐热镍基合金名义化学成分

牌号		主要合金成分(%)						
合金	商品名	Ni	Cr	C	Al	Ti	Fe	其它
	Nicrofer							
800	3220	31	20	0.05	0.25	0.4	47	
DS	3718 So	36	18	0.06	0.15	0.15	43	2.2 Si
45 TM	45 TM	47	27	0.09	0.15		23	2.7 Si 0.10 RE
601	6023	60	23	0.04	1.4	0.4	14	
690	6030	61	29	0.01			9	
600	7216	73	16	0.07	0.2	0.2	9	
75	7520	75	20	0.11	0.2	0.4	3	

如果除要求耐高温腐蚀外，还对高温强度有要求，则须考虑表 7-8 和表 7-9 中的合金。对于镍基耐热或高温、高强材料的定义尚无一定标准，但可参考耐热或高强、高温钢的德国标准。根据这个标准，定义高温、高强材料要有一个蠕变断裂强度指标看来是有道理的。这个蠕变断裂强度指标是，$R_m/10^5h$：在 600℃为 $90N/mm^2$；700℃为 $30N/mm^2$；800℃

为 10N/mm²;900℃为 3.5N/mm²;至少在部分温度范围内达到(Heubner,1995)。相应的 $R_m/10a^4h$ 最小蠕变断裂强度:600℃为 140N/mm²;700℃为 70N/mm²;800℃为 35N/mm²;900℃为 18N/mm²;1000℃为 9N/mm²。高温、高强合金分为两类:(1)通用型合金。根据表 7-8,这类合金为 Ni-Cr-Fe 基合金。(2)超合金。根据表 7-9,超合金以 Ni-Cr 为基,有较大的成分变化,通常加入钼、钴、铝、钛和铌。通用型合金主要应用领域是化学工业、热处理炉和其它类型加热炉。超合金主要用作 550—1050℃之间的透平部件。

• p. 369 •

表 7-8 高温、高强通用型镍基合金名义化学成分

牌号		主要合金成分(%)							
合金	商品名	Ni	Cr	C	Al	Ti	Fe	其它	
	Nicrofer								
800 H	3220 H	31	21	0.07	0.25	0.35	47		
800 HP	3220 HT	30	21	0.09	0.5	0.5	47		
AC 66	3228 NbCe	32	28	0.05	0.01		39	0.75 Nb	0.07 Ce
601 H	6023 H	60	23	0.06	1.4	0.5	14		
602 CA	6025 HT	62	25	0.18	2.0	0.15	9.5	0.1 Y	0.1 Zr
600 H	7216 H	74	16	0.07	0.2	0.2	9		

表 7-9 高温、高强镍基变形超合金名义化学成分

牌号		主要合金成分(%)							
合金	商品名	Ni	Cr	Mo	C	Al	Ti	Fe	其它
	Nicrofer								
固溶和碳化物沉淀硬化:									
333	4626 MoW	46	25	3	0.05	0.1	0.2	17	3 W
									3 Co
									1 Si
X	4722 Co	48	22	9	0.07			18	1 Co
617	5520 Co	54	22	9	0.06	1	0.5	1	12 Co
625 H	6022 hMo	63	22	9	0.04	0.1	0.2	2	3.8 Nb
可时效硬化:									
C-263	5120 CoTi	51	20	6	0.06	0.5	2.1	0.5	20 Co
718	5219 Nb	53	19	3	0.05	0.6	0.9	18	5.2 Nb
X-750	7016 TiNb	72	16		0.05	0.6	2.7	7.5	1 Nb
80a	7520 Ti	75	20		0.06	1.4	2.3		

因为铁基、钴基、镍基超合金已在不同专著(Sims 和 Hagel,1972;Betteridge 和 Heslop 1974;Sims 等,1987)和会议论文报告集(Gell 等,1984;Duhl 等,1988;Loria,1989,1991,1994;Antolovich 等,1992)中广泛地论述过,本丛书第 7 卷第 14 章也有讨论。这一章只讨论最常用的变形镍基超合金的一般情况,几十种超合金中,大部分都是用在涡轮机上。

• p. 370 •

表 7-8 和表 7-9 列出了高温、高强通用型镍基合金和最常用的镍基变形超合金的名义化学成分。这些合金的基础相图是 Ni-Cr-Fe(Rivlin 和 Raynor,1980)或 Ni-Co-Cr-Mo 相图。实际上,合金明显地偏离了 Ni-Cr-Fe 三元系。这是由于为增加高温强度,合金中添加了大量的钴、钼、钨等元素所致。应该避免 σ 相和其它硬的金属间化合物(如 μ 相、χ 相、π 相和 Laves 相)的形成,因为这些相会降低合金的延展性和夺走提高基体强度和耐蚀性能

的添加元素。当出现四元系时(如图 7-13 所示的例子),这些金属间化合物相将面心立方的奥氏体与体体心立方的 Cr-Mo 相 β 分隔开。前面已经提到,对于 Ni-Cr-Mo 相图,有可能通过相计算来估计添加元素对 γ 相存在范围的影响(Morinaga 等,1984)。

以前面提到过的相图为基础,高温、高强通用型镍基合金(表 7-8)和镍基固溶强化和碳化物沉淀硬化变形超合金(表 7-9),它们的显微结构是相同的,即面心立方固溶体基体加碳化物沉淀相。但是,耐热镍基合金须进行最终软化退火处理或固溶处理。而高温、高强镍基合金和镍基固溶强化和碳化物沉淀硬化超合金,须根据表 7-10 进行最终固溶退火处理。最终固溶退火处理的目的,是使合金平均晶粒尺寸控制在 100—200μm 之间。这样的晶粒度条件,能使材料的抗蠕变性能最佳(Brill,1995)。

也有例外,如 602CA 合金,经最终固溶退火处理,保持直径为 40—60μm 的细晶粒(Brill,1992;Brill 和 Agarwal,1993)。这时,合金具有很高的蠕变强度,同时也提高了低周疲劳强度。在其它超合金(见图 7-16 下部)中,为控制晶粒长大,只采用了部分固溶退火,碳化物只或多或少地溶解。当材料在高温使用时,碳化物又立即重新沉淀出来,实际上,通过碳化物沉淀硬化的方法以提高合金的蠕变抗力,对于这类奥氏体合金来说,具有非常重要的意义。因为利用钨和钼这些元素进行固溶强化,其加入量有一定限度,以避免脆性的金属间化合物的沉淀(见图 7-13)。提高镍含量,会引起碳在合金中溶解度的降低,对给定的碳含量来说,将导致碳化物在晶界沉淀的增加。小的、等轴的、非聚集的碳化物适合稳定晶界,即防止晶界在蠕变时的滑动。这些碳化物主要是一次沉淀的 MC 和 M_6C(M 为 Mo,W,Ti,Nb 等)。鉴于耐腐蚀镍基合金含铬量高的事实(见表 7-7,7-8和7-9),$M_{23}C_6$型碳化物的形成是

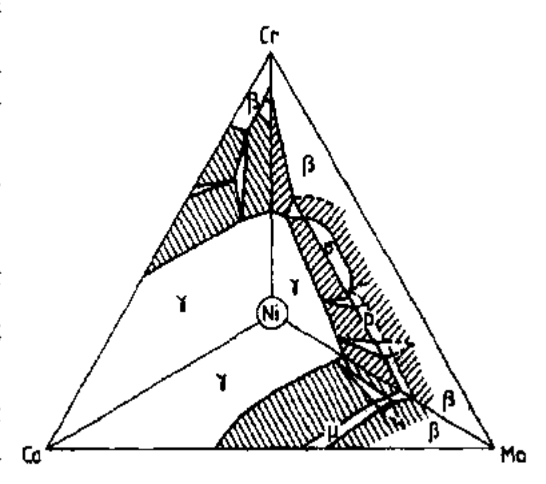


图 7-13 1200℃的 Ni-Co-Cr-Mo 四元系(Woodyatt 等,1966)

表 7-10 高温应用镍基合金软化退火和固溶退火热处理规程[a,b]

牌号		软化退火	固溶退火
合金	商品名	温度(℃)	
	Nicrofer		
800	3220	900—980	1100—1150
800 H	3220 H	—	1150—1200
800 HP	3220 HT	—	1150—1200
AC 66	3228 NbCe	—	1120—1180
DS	3718	—	1050—1100
45 TM	45 TM	—	1160—1180
601	6023	920—980	—
601 H	6023 H	—	1100—1190
602 CA	6025 HT	—	1180—1220
600	7216	920—1000	—
600 H	7216 H	—	1080—1150
75	7520	—	1050
333	4626 MoW	—	1170—1180
X	4722 Co	—	1160—1180
617	5520 Co	—	1100—1180
625 H	6022 hMo	—	1100—1180
C-263	5120 CoTi	—	1140—1160[d]
718	5219 Nb	—	1) 930—1010; 2) 1040—1065[c,d]
X-750	7016 TiNb	—	1) 1150; 2) 850[c,d]
80a	7520 Ti	—	1) & 2)1080; 3) 1150[c,d]

a. 退火保温时间见供货者提供的技术条件说明书或 Heubner (1987b);冷却介质大多数情况用水,对于小断面材料,空气冷却就足够了,当带材进行光亮退火时,在大多数情况下,保护气氛能提供足够的冷却;b. Heubner (1987b),资料来自 Krupp VDM GmbH;c. 根据用途和技术要求选择;d. 固溶退火随后根据表 7-11 进行时效硬化处理

不可避免的。此外，MC 和 M_6C 在长时间的高温负荷作用下会转变成 $M_{23}C_6$，而且有在晶界沉淀和聚集的倾向。由于碳化物的脆性，这些聚集在晶界的沉淀物，为裂纹的扩展提供了方便的途径，导致材料蠕变抗力的降低。反之，当沉淀的碳化物呈等轴状且不聚集成块，应力就会因晶界的滑动而松弛，从而能避免或延缓显微裂纹的形成。

• p. 371 •

伴存元素

需要考虑的伴存元素（Holt 和 Wallace，1976；Mclean 和 Strang，1984），一种是不可避免的组分，一种是慎重添加的合金化元素。它们溶入基体是有限的，因此，它们主要偏聚在晶界，同时，在蠕变负荷的作用下，降低晶界的稳定性。这对抗蠕变既有正面效应，也有负面效应。以下痕迹元素：铅、铋、锡、砷、碲、镓、硫、磷和银，对其作用，一般认为，它们对蠕变抗力有负作用，在高温下，它们在晶界形成低熔点膜，使合金脆化。

• p. 372 •

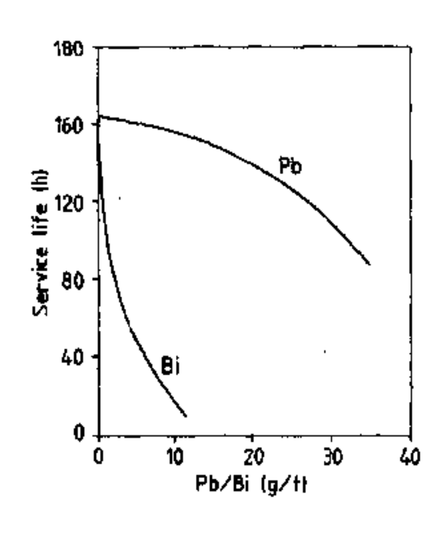


图 7-14 Pb 和 Bi 含量对 718 合金在 649℃、690N/mm² 条件下使用寿命的影响（Holt 和 Wallace 1976）

另一方面，由于这些元素的过量，破坏了晶界区的点阵，削弱了晶粒之间的结合力。然而，这些元素对合金蠕变断裂强度的最不利的影响，至少在经验上已被确认。图 7-14 提供了一个例子。不过，其精确的最大允许含量尚不清楚，可能对各种合金是各不相同的。例如，在广泛应用的 800H 合金中，铅和铋的允许含量上限分别为 7g/t 和 1g/t。已经证明，这种允许含量，合金的蠕变断裂强度是令人满意的。

然而，经济上的问题必须考虑：是否值得接受明显地高的材料成本，以去掉不需要的元素，而这些元素含量进一步的降低，仅能稍微提高一点蠕变断裂强度。实际上，蠕变断裂强度的少许提高，通过统计学的平均处理，已显得不重要了。

除一些有害元素外，还有一些有益的微量元素，如锆、硼和镁等。它们与上面提到的杂质类似，偏聚在晶粒界面上，其原因主要是它们的原子尺寸与基体元素的原子尺寸相差较大。这些元素的原子，在晶界上，能固定有害的杂质元素（如硫），或归并到晶格中。后一现象使晶界强化，因为导致晶界移动的扩散过程被阻止或延缓了。而且硼和锆能阻止碳化物 $M_{23}C_6$ 在晶界的聚集，抑制前面谈到的微裂纹的形成。同时，硼降低碳在晶界的溶解度，这意味着在晶界的碳化物数量增加了，但粗大碳化物和连续碳化物的形成被抑制了。另外，锆能阻止高温下晶粒长大，因为锆聚集到晶界，使晶粒界面能降低，所以，减小了二次再结晶倾向。图 7-15 显示了 601H 合金由于添加微量锆使蠕变断裂强度有所提高。

• p. 373 •

添加微量元素，可使加热炉发热体部件的使用寿命提高 2—3 倍。但是，这些元素的添加量必须精确，过量将会有极大的坏处。硼含量达到 50g/t 时，证明系最佳含量，微小的过量就会产生相反的效果，即有形成低熔点硼化物的危险，导致晶界脆化。

时效硬化合金的组分

表 7-9 下部所列的时效硬化型镍基超合金，就其在当今技术领域使用的数量来说，属最重要的镍基合金。时效硬化效应是钛和铝共同形成 γ'（见图 7-9）、铌形成 γ'' 所产生的沉淀硬化效果。表 7-11 对怎样进行时效硬化处理作了一些提示，但预先的固溶退火工艺（表 7-11）也是很重要的。以图 7-16 中 718 合金为例，在高温段，斜方晶系的 Ni_3Nb 以平衡态直接在晶界沉淀，在低温段，体心正方[1]的亚稳相 γ''，作为沉淀过程的过渡相，以薄层形式弥散沉淀在固溶体晶内。

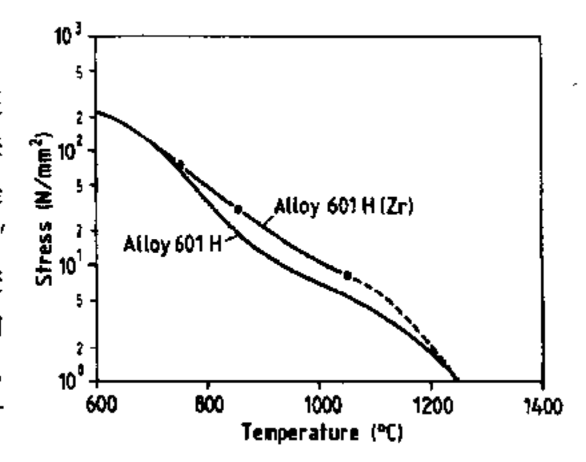


图 7-15　601H 合金和添加微量（<0.05mass%）锆的 601H 合金 5000h 蠕变断裂强度对比图（Heubner 和 Hofmann 1989）

表 7-11　高温应用的镍基合金固溶退火后进行时效硬化处理的热处理规程[a]

牌号		时效硬化处理	
合金	商品名	温度（℃）	时间（h）
	Nicrofer		
C-263	5120 CoTi	800	8
718	5219 Nb	1）Ⅰ 720	8
		Ⅱ 620	8
		2）Ⅰ 760	10
		Ⅱ 650	8
		1）、2）两种工艺的Ⅰ和Ⅱ阶段之间炉冷	
X-750	7016 TiNb	1）Ⅰ 845	24
		Ⅱ 705	20
		2） 705	20
		根据技术条件采用 1）或 2）	
80a	7520 Ti	1） 700	16
		2）Ⅰ 850	24
		Ⅱ 700	16
		3）Ⅰ 925	1
		Ⅱ 750	4
		根据用途和要求采用 1）、2）或 3）	

a. Heubner（1987 b）.

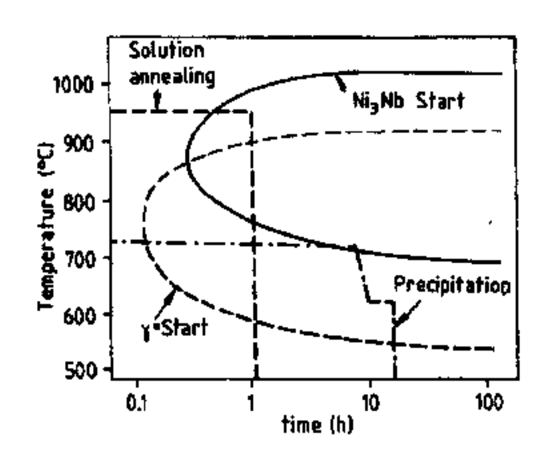


图 7-16　718 合金的时间-温度-沉淀等温图

试样采用初始条件的热轧棒材（Muzyka，1972）

从图中可以看出，这种高温高强镍合金可发挥效用的最高温度是 700℃左右，最好是用在 650℃左右。如果高于上述温度，起沉淀硬化作用的亚稳相 γ''，在有限的时间内将转变为 Ni_3Nb 平衡相。该材料将丧失其高温强度。

· p. 374 ·

图 7-16 还表示了热处理的时间-温度关系。对于某些工程材料只进行部分固溶退火，这将使该材料出现等轴片状的 Ni_3Nb 晶

1）应为体心正方，原文误为体心立方。——译者注

界沉淀物，阻碍了晶粒的长大，从而影响该合金的延展性，甚至影响 650－700℃温度区间的蠕变断裂强度。随后的沉淀退火稍高于这些温度并进行分级处理。在其它沉淀硬化镍基超合金中，晶界的稳定性通过适当的碳化物沉淀来影响，例如 80a 合金在 1080℃固溶退火时，碳化物 Cr_7C_3 以等轴状在晶界沉淀，随后在 700℃进一步析出 $Cr_{23}C_6$ 沉淀物，产生沉淀硬化。对于 X-750 合金，在适当的温度，例如 845℃进行中间热处理，也能够在晶界获得所要求的碳化物。

力学性能和应用

一般来说，当设计耐热镍基合金时，高温强度不是首要标准。然而，在表 7-12 中所列的少量数据是有价值的。其中的 75 合金，由于蠕变断裂强度低，本文把它归于耐热合金，而有些作者认为它是超合金。实际上，75 合金是首批开发的气体透平材料之一，至少已广泛用于壳体、管道、蜂窝结构和与气体透平有关的应用中。

表 7-12 耐热镍基合金的蠕变断裂强度($R_m/10^5h$)[a]

牌号		$R_m/10^5h(N/mm^2)$				
合金	商品名	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃
	Nicrofer					
690	6030	—	70	36	19	9
75	7520	190	63	22	—	—

a. Krupp VDM GmbH (1992).

在下述情况高温强度要作为控制质量的一个标准：耐热的 800、600、601 合金，经过固溶退火获得较大尺寸的晶粒，从而代替只经软化退火处理(见表 7-10)就改造成高温、高强 800H、600H 和 601H。它们的蠕变断裂强度列于表 7-13。此外，近期出现的 800H 合金的新类别 800HP 合金，具有较高的蠕变断裂强度。据认为，这是由于合金中有较多的碳、铝、钛组分所致(见表 7-8)。ASME Boiler Code，See。Ⅷ，DiV. 1 Code Case，1987，指出：800HP 合金，允许设计承受较高的应力，这个合金的蠕变断裂强度($R_m/10^5h$)测定值列于表 7-13。而德国的 VdT ÜV 资料表 434 指出，800HP 合金不允许在 700℃以下使用，因为合金中铝、钛含量高，温度低于 700℃时，导致 γ' 的沉淀，预料会出现不能允许的大幅度的延展性丧失，如图 7-17 所示(Coppolecchia 等，1987)。

• p. 375 •

表 7-13 高温高强镍基通用型合金蠕变断裂强度($R_m/10^5h$)[a]

牌号		$R_m/10^5h(N/mm^2)$				
合金	商品名	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
	Nicrofer					
800 H	3220 H	114	53	24	10.5	—
800 HP	3220 HT	126	57	26	11.2	4.0
AC 66	3228 NbCe	140	52	16	5	—
601 H	6023 H	156	55	16.7	3.7	—
600 H	7216 H	97	42	17.1	—	—

a. Krupp VDM GmbH (1992).

表 7-14 给出了高温高强镍基超合金蠕变断裂强度 $R_m/10^5h$ 数据，表 7-15 提供了相应的 $R_m/10^4h$ 的数据。对于一般应用来说，多数情况需考虑 10^5h 蠕变数据，较短寿命是在气体透平和其它高损耗的特殊用途才考虑。为了安全起见，外推系数(Larson-Miller)必须由实验确定。然后，在一定范围内合金的蠕变行为能够预测出来。当外推系数为 10，对于 617 合金，这个温度范围是 750—1000℃，对于 800H 合金，温度范围为 730 — 900℃(Drefahl 等，1986)。如果使用温度分别低于 750℃和 730℃，随着蠕变过程的进行，γ' 会在晶界沉淀，从而外推系数将随时间而变化。

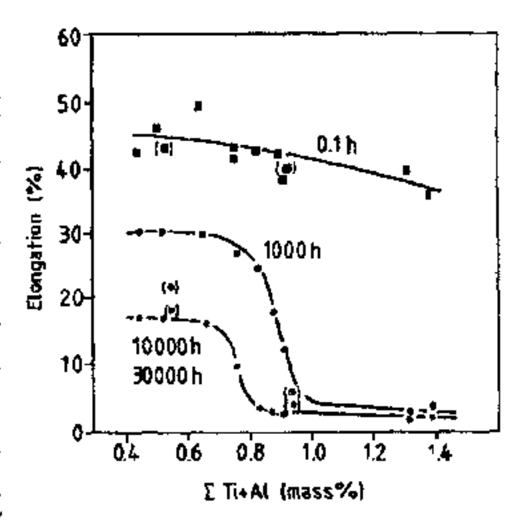


图 7-17 800H/HP 合金在 650℃时的蠕变断裂伸长率。预先在 1100℃退火，括号中的符号为 1150℃退火(Coppolecchia 等，1987)

表 7-14 高温高强镍基超合金蠕变断裂强度($R_m/10^5h$)[a]

牌号		$R_m/10^5h(N/mm^2)$				
合金	商品名	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
固溶和碳化物沉淀硬化：						
333	Nicrofer	120	62	27	11.4	3.9
X		185	98	36	14	3.6
617		190	95	43	16	4.5

a. Krupp VDM GmbH (1992).

• p. 376 •

表 7-15 高温高强镍基超合金蠕变断裂强度($R_m/10^4h$)[a]

牌号		$R_m/10^4h(N/mm^2)$				
合金	商品名	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
固溶和碳化物沉淀硬化：						
333	4626 MoW	180	85	38	17.4	6.7
X	4722 Co	223	122	59	31	7.5
617	5520 Co	260	123	65	30	10
可时效硬化：						
718	5219 Nb	650	220			
X-750	7016 TiNb	500	270	60		
80a	7520 Ti	460	220	70		

a. Krupp VDM GmbH (1992).

表 7-16 为高温高强镍基通用型合金和镍基超合金的 $R_m/10^4h$ 和 $R_m/10^5h$ 蠕变断裂强度数据的对比，以评估较高合金化对蠕变断裂强度的影响。通用型合金(1 组)不含钼，

而超合金(3 组),名义含钼量为 9%。333 合金分别含钼 3%和钨 3%。该合金的钨仅添加 1.5%是考虑到钨的原子量接近于钼原子量的两倍。从表 7-16 可明显看出,含 9%钼的第 3 组合金,$R_m/10^4h$ 的蠕变断裂强度,在 800℃和 900℃的数值平均起来,两倍于不含钼的第 1 组合金相应的数值。在作这一比较时,分散的数据也考虑进去了(见两组合金的下部)。虽然 1 组中的 800H 合金有着突出的蠕变断裂强度数值,显然很难作为在这种温度下采用 1 组其它合金的理由,甚至 333 合金也只能以其特殊的腐蚀行为作为应用的主要依据。另一方面,3 组的数据表明,与 625H 合金相比,617 合金的高钴含量(表 7-9),并未赋予该合金更高的蠕变断裂强度。

· p. 377 ·

表 7-16 几种变形镍基合金蠕变断裂强度对比

合金组别	Mo+1/2W (%)	合金	$R_m/10^4h(N/mm^2)$		$R_m/10^5h(N/mm^2)$	
			800℃	900℃	800℃	900℃
		800 H	37	17	24	10.5
1	0	601 H	26	12	14	6
		600 H	25	9	15	5
2	4.5	333	40	18	30	9
		X	60	26	—	—
3	9	617	65	30	43	16
		625 H	65	28	45	18

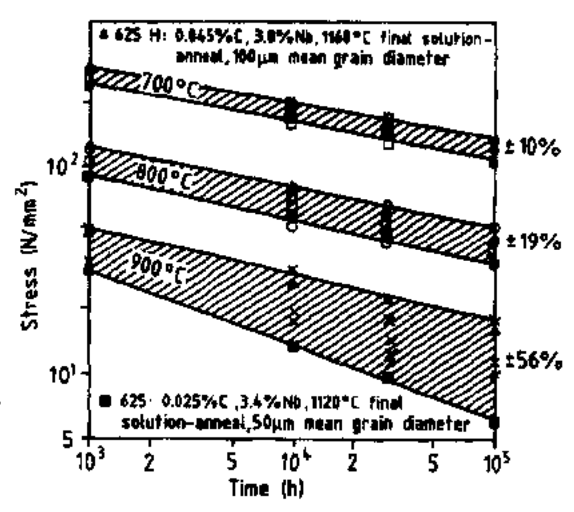


图 7-18 625(包括 625H)合金蠕变断裂强度值分布频带该频带由不同来源的合金测定的平均值组成(Brill 等,1991a)

图 7-18 表示出在 900℃时,625 合金蠕变断裂强度数据散布频带的宽度(Brill 等,1991),它最少由两种样品组成:低碳的(0.025%)625 合金以及碳含量为0.045%的 625H 合金样品。另外,晶粒尺寸也有较大差别,625H 合金晶粒最大,625 合金晶粒最小,文献中的数据处于中间。该图表明了晶粒尺寸和碳含量对蠕变断裂强度的影响程度,是随时间和温度的增加而增加的(Heubner 和 Köhler,1994)。其它高温合金,例如 X 合金,其蠕变断裂强度数据分布频带的宽度,也是随时间和温度的增加而增加的(Brill 等,1991a),如图 7-19 所示。上述频带宽度的增加,一般说来,与时间和温度对合金微观结构的影响有关,即与晶粒大小、数量、形态以及碳化物的分布有关。还与不断增加的腐蚀(主要是在空气中的氧化)影响有关,合金不同,这些影响也不同。

· p. 378 ·

将来对高温蠕变进行研究,必须明确地区分腐蚀所产生的影响。

尽管 625H 合金有高的蠕变强度,但在 500—1000℃长期使用时,延展性会有较大的损失,因而在高温下的应用受到限制。它的低碳的改型合金 625 合金表现相对较好

(Köhler,1991),因而获得一些高温应用,例如波纹管等。然而,当制造压力容器部件时,必须采用其它材料,如617合金。根据德国TdT ÜV第485号资料,617合金用作压力容器时,允许使用温度可达1050℃。

从蠕变强度方面考虑,高温、高强的固溶和沉淀硬化型镍基合金,它的使用潜力是在650℃以上的温度范围,低于这个温度,可使用低成本的高温、高强度不锈钢。或者,因强度要求较高,可使用沉淀硬化超合金。

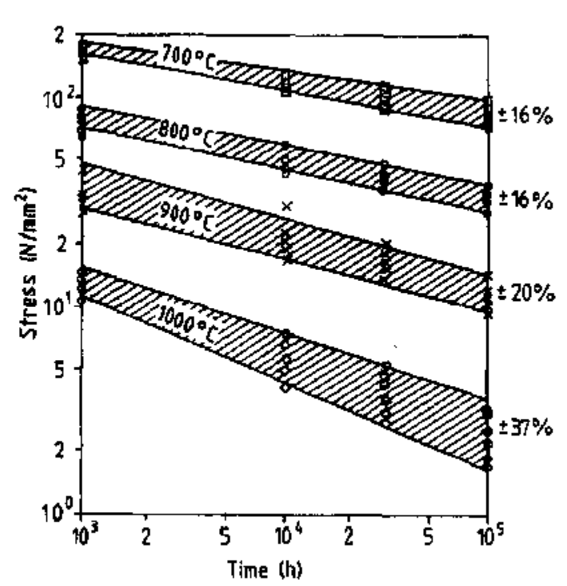


图7-19 X合金蠕变断裂强度值分布频带,该频带由不同来源的合金测定的平均值组成(Brill等,1991a)

7.2.2.2 腐蚀行为、成分和特殊用途

氧化

根据表7-7,最主要的商用耐热镍基合金,主要由镍、铬和铁组成,其中铬含量为16%—30%。实际上,铝、硅和铬三种元素都可建立保护性氧化层,而铬是最适合的元素,因为它能大量固溶于镍和铁中,同时形成金属间化合物的倾向性最小。因此,在表7-7中、仅DS合金和45TM合金有硅作为合金成分;表7-8中,601H和602CA合金有较多的铝含量。硅可以非常快地形成一层薄的氧化膜,特别是在最初的氧化阶段(Brill,1995)。合金在1000℃以上使用时,添加铝也是为了获得保护性氧化膜。但氧化铬却有明显的蒸发,特别是在气流体中。602CA中的铝含量,足够形成连续的氧化膜(Brill,1992);为了避免因沉淀硬化而使合金的延展性降低,铝的加入量必须加以限制。氧化物表面保护膜的附着力,因加入混合稀土元素或钇而提高,这就是45TM合金加入稀土元素,602CA合金加钇的原因(见表7-7和表7-8)。

· p. 379 ·

通常,镍基高温合金在循环加热、冷却的条件下,比铁基奥氏体合金有更好的抗氧化性能(Brill,1995)。这一大致规律并不是经常能明显观察到。因为,除铁和镍外,还必须考虑其它合金成分的作用。而且,氧化抗力是材料的行为,而不是材料的性能,它还取决于周围介质,即试验或使用环境。就环境而言,循环或间断试验条件比连续使用要求更严格。因此,材料的评价最好在变化的环境中进行。例如暴露在试验温度的空气中16小时,随后冷却到室温保持8小时,不断循环。图7-20表示了一些镍基合金在空气中从1000℃到室温反复循环的重量变化。在总计约1000h后,X、601H和617合金有微小的重量变化。如果考虑到氧化的晶间渗透(如表7-17所示),601H

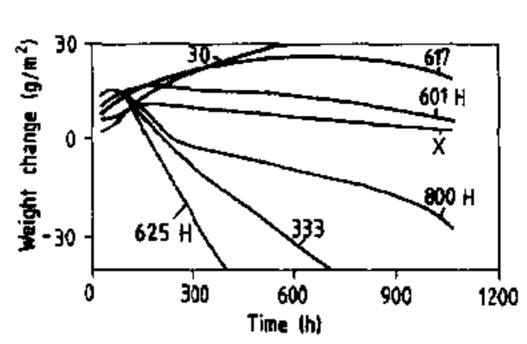


图7-20 镍基高温合金在空气中1000℃暴露16h,随后在室温冷却8h,连续反复循环的重量变化(Brill等,1991b)

和 617 合金是最好的，而 800H 合金在此环境下不能使用，这也与实践经验相符。如果某结构材料直至 1150℃要求有良好的氧化抗力的话，可选用 601H 合金。如烧煤气的热处理炉中的煤气喷嘴，就是 601H 合金制造的，工作温度约 1050－1150℃（约 1290－2100℉）。因为 617 合金含有钴和钼，考虑到成本，该合金仅用于蠕变强度是主要设计标准的 1000℃左右的氧化条件下。高于 1000℃的使用条件，随着温度的升高。601H 和 617 合金的蠕变断裂强度已相当接近了，如图 7-21 所示。

表 7-17 镍基合金交替暴露在 1000 ℃空气中的腐蚀，每一循环的组成：1000 ℃，16h；室温 8h[a]

合金	材料的商品名称	暴露时间 (h)	重量变化 (g/m^2h)	附加的晶间损蚀深度 (mm)
	Nicrofer			
800 H	3220 H	1056	−0.03	0.2
333	4626 MoW	744	−0.05	0.06
X	4722 Co	1056	+0.004	0.12
617	5520 Co	1056	+0.02	0.06
625 H	6022 hMo	408	−0.1	0.07
601 H	6023 H	1056	+0.066	0.06

a. Brill 等(1991 b).

602CA 合金是近期开发出来的，它直至 1200℃时的蠕变断裂强度和抗氧化性能都比 601H 合金优越（Agarwal 和 Birll，1993a；Brill 1992）。根据图 7-20 和表 7-17 所列合金的性能可分为三等，但都证明 X 合金是用作气体涡轮机燃烧室的良好结构材料。它在蠕变强度、抗氧化能力和材料成本三者的综合平衡中有明显的优越性。而 800H 和 333 合金主要用于较低温度的环境中。

• p. 380 •

图 7-21 601H 和 601 合金在不同高温的 R_m/5000h 蠕变断裂强度（Drefahl 和 Hofmann 1986）

碳化

高温合金在氧化和碳化环境的一些应用中可观察到碳化。碳由气体分子例如 CO，CO_2，CH_3 和其它进入金属的碳氢化合物输送，以及合金内部碳化物沉淀相 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3（M＝Cr，Fe，Ni）提供。碳化可导致材料延展性的损失。在大多数情况下，碳的进入会因氧化层的出现而受阻。因而高的铬含量会提高合金的抗碳化性能，因为在合金表面会形成阻止碳扩散的氧化铬层，然而，只有氧化层保持致密状态才有此效果，开裂的氧化层将导致碳化的增加。

已知提高镍含量能降低合金对碳化的敏感性。图 7-22 表示某些镍合金循环暴露于 1000℃的碳化环境（CH_4/H_2 气体，碳的活度 a_c＝0.8）中重量的增值。试验总时间为 864h，以 24h 为一循环，每一循环包括 1000℃，16h，室温 8h。该图表明，获取碳所增加的重量是合金铁含量的函数。但有两个例外，一个例外是 30 合金的碳化程度比根据其铁含量所预计的要低。30 合金为 800 合金的耐热改型合金，名义上含 2.5%的硅，已知硅能降低合金

对碳化的敏感性(Kofstad,1988)。这一影响也能从 333 合金中观测出来,该合金名义硅含量为 1%,因而它在碳化过程中的重量增加相对较小。另一个例外是 625H 合金在碳化过程中重量的增加,比根据其低铁含量所预计的要高很多。将合金 625H 同其它合金相比较,对照观察铌在其它合金中的作用可知,这种现象是由于 625H 合金中铌含量高所造成的。45TM 合金的抗碳化性和 625、601 合金在同一个水平(Brill 和 Klöwer,1993)。

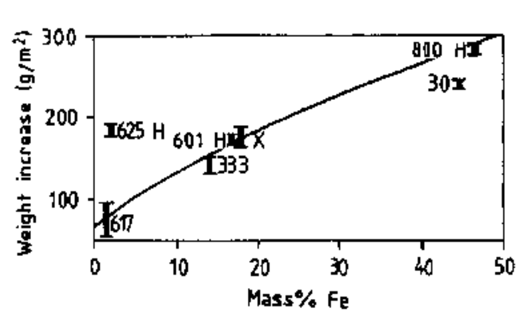


图 7-22 一些镍基合金循环暴露在 1000℃的碳化气氛(CH_4/H_2,a_c=0.8)中重量的增加,总时间为 864h,每个循环 24h;1000℃时 16h,室温 8h(Brill 等,1991b)

• p. 381 •

实际上,617 合金的高成本,通常妨碍它用作抗碳化材料。而 333,45TM,601 和 600 合金已被采用。已经表明(Heubner 等,1991a),碳化不会损害 333 合金的蠕变强度,蠕变伸长率在碳化环境中也高。碳化使 800H 合金的蠕变断裂强度增加明显,但蠕变伸长率降低到其在空气中长时间暴露后所获得的水平(Heubner 等,1991a)。

最后,必须指出:新的仍在发展的耐热金属间化合物 Ni_3Al 有很好的抗碳化性能[明显优于 617 合金(Brill,1990)]。

硫化

除氧化和碳化外,受含硫介质的侵蚀也是一种高温腐蚀现象。一般说来,这类腐蚀比以上谈到的氧化和碳化更为有害,因为金属硫化物比金属氧化物和金属碳化物的熔点更低,可能通过液相的出现导致毁灭性的腐蚀。这在高镍合金中是非常严重的,因为(Ni-Ni_3S_2)共晶温度低于 650℃。硫化是否发生和发展到什么程度,主要取决于腐蚀介质的成分。除热力学条件外,动力学条件可能起决定作用。在含氧介质中,高铬合金能形成氧化铬表面保护层,至少能暂时防止合金硫化。

因此,为使合金具有最大的硫化抗力,合金的镍含量要低,而铬含量要高。像 AC66 和 45TM 等合金,估计它们在含硫气体中有较好的耐蚀性能。800H 合金在许多气氛中,如交替氧化/碳化并同时含硫时,已证明是适应的材料。这样的腐蚀环境可能在煤的气化和石化工业中产生(Agarwal 和 Brill,1993b;Brill 和 Klöwer,1993)。

氮化

大多数高温材料在约 1000℃以下都能耐氮分子的腐蚀。超过这一温度后,氮分子开始分解成氮原子,与合金中铬、铁、钛、铝等组分发生氮化反应。在氨气中,这一反应能在较低的温度下发生。这类腐蚀产物是硬而脆的氮化物相,使材料表层区域的延展性降低,有可能导致断裂。而且,由于氮化物的形成,这些合金元素失去了它们的基本作用,例如:铬和铝失去了形成保护性氧化膜的能力,钛和铝将失去沉淀硬化作用。就合金成分而言,高的镍含量能防止合金氮化,特别是在氨中,同时,还能降低其它元素对氮的亲和力。直到约 950℃时,镍实际上不与氮原子反应。

因此，在氮化会成为问题的地方，600H 合金是受到推荐的。该合金在不同的氮化环境中良好的行为，已在最近的研究中由实验所证实(Rosa 和 Smith，1987)。

氯化

• p. 382 •

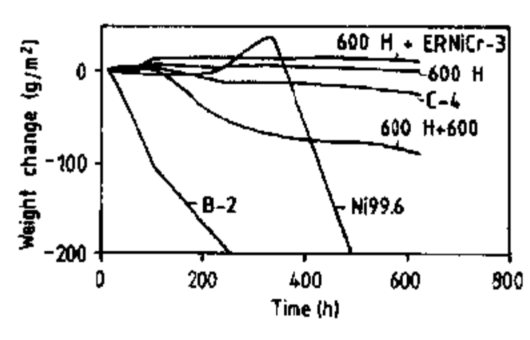


图 7-23　某些镍基合金循环暴露在 750℃的氯化气氛(Ar/0.25%Cl_2/20%O_2)中氯化后的重量变化。每一循环为 24h：750℃，16h；室温，8h(Brill 等，1991b)

高镍合金对于含卤素的气体是必备的结构材料。这类合金所具有的良好的腐蚀抗力归功于所形成的镍的卤化物膜。温度升高直至接近 700℃时，镍的卤化物蒸汽压明显比铬或铁的卤化物的蒸汽压低。在 750℃并有氧存在时，600H 合金被证明是可使用的材料。如图 7-23 所示。对于溶剂锻烧生成的含氯烟气，温度达到 650℃时，625 和 C-276 合金都有良好的表现(Brill 等，1990)。在废料焚化生成的气体(2.5g・m^{-3}HCl，1.3g・$m^{-3}SO_2$，9%O_2，余为 N_2)暴露实验中，当温度在 550－850℃时，45TM 合金最为出色(Agarwal 和 Brill，1993b；Brill 和 Klöwer，1993)。

高温气体腐蚀

高温气体腐蚀是各类腐蚀中仅有的由沉积物导致的一种腐蚀。这类腐蚀在高温镍基合金的腐蚀中可以观察到(Heubner 和 Hofmann，1989)。这是由于温度低于 1000℃时硫酸钠的冷凝而引起的。提高金属材料的铬含量就能改善对硫酸盐的耐腐蚀能力，但现行的变形镍基合金中，铬含量限制在 30%左右。因此，在这种情况下，燃烧室系统的设计和使用，就应避免在 1000℃以下金属材料与碱性硫酸盐接触。

7.2.3　电气应用的镍基合金

7.2.3.1　热电阻合金

热电阻合金用来将电能转变成热能。因此，热电阻合金是耐热合金中的一个特殊组成部分。通常加工成线材或带材使用，对于电阻性能和耐热性能有着综合的要求。在这里，耐热性能在大多数情况下是指耐空气的循环氧化。对于耐其它气体腐蚀也同样有要求。在许多情况下，由于电阻丝用陶瓷支承或隔离，因此，它们必须与使用的陶瓷材料有充分的兼容性。有些应用还要求有一定的蠕变抗力；另外，要求有良好的冷加工性能和可焊性。表 7-18 列出了商用热电阻合金的名义化学成分。80 和 70 合金是 Ni-Cr 系合金，60，45 和 35 合金是 Ni-Cr-Fe 三元系合金。与表 7-7 的耐热镍基合金相对照，有两组热电阻合金和耐热合金紧密相关。即热电阻合金 80 对应耐热合金 75，热电阻合金 30 对应耐热合金 800。不同的是所有热电阻合金都含有相当数量的硅。硅除了能阻止碳化外(见 7.2.2.2)，还能提高合金在间断使用时铬的氧化物保护膜的效果(Pfeiffer 和 Thomas，1963)。

• p. 383 •

表 7-18　商用热电阻镍基合金名义化学成分

牌号		主要合金成分（%）						
合金	商品名	Ni	Cr	Fe	Si	C	RE[a]	其它
80	Cronix 80	78	20	0.4	1.2	0.04	0.04[b]	
70	Cronix 70	68	30	0.5	1.2	0.04	0.04[b]	
60	Cronifer Ⅱ	60	15	22	1.5	0.05	—	0.04Ca[c] 0.06 Zr
45	Cronifer 45	46	23	28	1.8	0.03	0.03	
30	Cronifer Ⅲ	31	20	46	2.5	0.05	0.08	
30 Special	Cronifer Ⅲ So	32	20	44	1.9	0.05	0.27	

a. RE：稀土元素；b. 当合金制成带状材料时，稀土含量约 0.015%；c. 0.02%RE 可以取代 Ca 和 Zr。

其它重要的添加成分是稀土元素(RE)，通常添加的是以铈、镧、钕为主要成分的混合稀土。表 7-18 中有一种合金含锆和钙以代替稀土元素。所有这些氧化活性元素都能提高合金的抗氧化能力，特别是能改善合金在间歇的高温使用时氧化铬保护层的附着力(Pfeiffer 和 Thomas，1963；Kofstad，1988)。所以，镍基热电阻合金都设计为面心立方的显微结构，活性元素和碳化物弥散分布在金属基体中。碳含量对蠕变强度的影响机制与耐热、高强镍基合金相同，但合金退火时，在多数情况下控制其晶粒尺寸较小，以获得好的冷成型性能。

在 1000℃时，1000h 后($R_{p1}/10^3$h)，镍基热电阻合金，应变 1%的蠕变强度约为 4N/mm²，45 合金例外，为 6N/mm²(VDM Nickel-Technologic AG，1990)。就这一性能而论，镍基热电阻合金比铁素体铁-铬-铝热电阻合金优越得多。

电阻率是镍基热电阻合金的一个主要性能，如图 7-24 所示。图中可以看出，80 和 70 合金的电阻对温度的依赖性小，而 30 合金依赖性最大。特别应该指出的是：在 80、70 和 60 合金的电阻-温度关系曲线上，呈现出不规则的变化，其原因是合金的结构发生了转变。在约 550℃以下，材料快速冷却后，观测到较低的电阻。

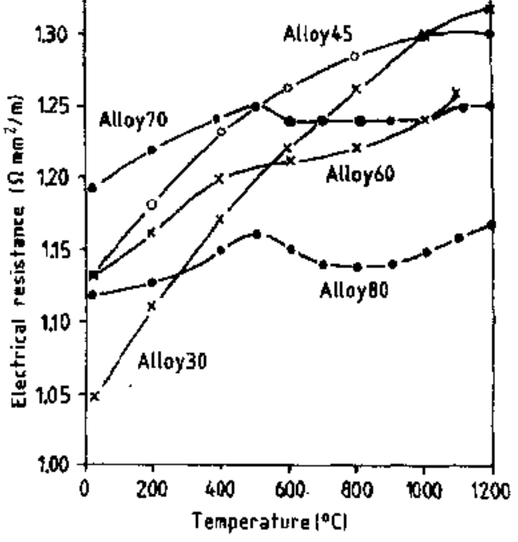


图 7-24　商用镍基热电阻合金在慢冷条件下，电阻率随温度变化的函数关系(VDM Nickel-Technologic AG，1990)

• p. 384 •

热电阻合金通常要求间歇使用，其使用寿命当在高温循环腐蚀中结束。大多数情况是因氧化导致电阻率增加超过了某一限度(如 10%)，或者完全损坏。一种通用的评估热电阻合金的标准试验是：采用直径为 0.4mm 的合金丝，完全暴露在空气中，用直流电加热，循环开关。试验时快速加热到试验温度(如 1200℃)，保温 2min，然后切断电流，冷却至室温。温度由光学高温计测量。这样重复循

环，直至在试验温度下电阻率增加到一定程度（如10%），或者直至合金丝烧断。试验中采用的损坏形式，取决于在实际应用中什么是决定使用寿命的因素。

在上述试验中，当温度采用1150℃时，80，60和30合金的典型烧断寿命分别为4900，2900和1600次循环。这些使用寿命数据作为当今各类商用镍基热电阻合金的示例，但并不是每一种应用都要求达到根据这种试验得出的最高使用寿命。可以预料，平均循环次数因试验温度的升高而减少。对于每种合金，其允许的最高使用温度是不同的，如表7-19所示。

表7-19　镍基热电阻合金丝（直径≥2mm）允许最高使用温度[a]

牌号		最高稳定使用温度（℃）
合金	商品名	
80	Cronix 80	1230
70	Cronix 70	1250
60	Cronifer Ⅰ	1150
45	Cronifer 45	1170
30	Cronifer Ⅱ	1100

a. VDM Nickel-Technologie AG (1990).

• p. 385 •

适用合金的选择取决于使用条件，即使用温度、炉内气氛以及加热设备的设计（VDM Nickel-Technologie AG，1990）。在氧化气氛中，镍基合金的工作温度不宜超过1150℃，因为超过这一温度时氧化速率太高。此时，Fe-Cr-Al合金较适宜。如果要求抗硫化，需用低镍的或Fe-Cr-Al的热电阻合金；如果要求抗氯化，例如陶瓷釉面的煅烧炉，或对于含有水蒸汽的环境，高镍合金较优越；在氮气中，镍基热电阻合金比Fe-Cr-Al合金好。在某些应用中，如热处理炉，需抵抗氧化和还原气氛的轮流腐蚀，此时如果采用80和60合金，由于铬沿晶界优先内氧化而使合金迅速瓦解，即所谓"绿蚀"。而70合金有较好的抵御该类破坏的潜力，但该合金一般还是用于低氧气氛中。

在本节的最后，必须提一下44%镍－1%锰的铜合金，它在室温和100℃之间有很低的电阻温度系数，商业名称为Konstantan（康铜），它对一般的腐蚀介质都具有高的腐蚀抗力，常用作600℃以下的低温热电阻材料，如加热罩和铜衬等。

7.2.3.2　火花塞电极合金

火花塞电极须抗汽车发动机高温环境的腐蚀和电火花烧蚀。表7-20列出了当今使用的系列商用火花塞合金。这些合金为面心立方结构。836合金铬含量高，另外两个合金铬含量低。实际上，如果高的热导率为主要性能要求时，铬含量需降低。另一方面，两个高镍合金的碳含量都非常低，因为要求合金有很好的冷成型性能，同时也使冷冲模有长的使用寿命。但火花塞合金的使用特性须在直接的发动机试验中评估。

表7-20　商用火花塞电极镍基合金名义化学成分

牌号		主要合金成分（%）						
合金	商品名	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	C	其它
836	Nicrofer 7615	77	15	7.5	0.3	0.3	0.01	
522	Nickel-Chrom-2-Mangan	95	1.8		2	0.5	0.002	0.15 Zr
—	Nickel-Chrom-2-Mangan-Si	95	1.6		2	1.5	0.003	

7.2.3.3 软磁合金

一般介绍

在软磁材料的大家族中(见本丛书第3卷),镍基合金是一个重要的群体。表7-21列出了商用镍基软磁合金的名义化学成分。很明显,铁是最重要的合金元素,但在某些合金中也添加了铜和铬,锰和硅为伴存元素。所有这些合金都具有面心立方的显微结构,在室温都有铁磁性。从表7-21还可明显看出发展了两类合金:一类是高镍合金,含镍76－80%;另一类含镍约50%。除这两类合金外,还有一种含镍为36%的合金。这一合金的出现,是为了在Fe-Ni系中满足控制磁性能的磁各向异性和饱和磁极化性能的需要。

· p. 386 ·

表7-21 一些重要的商用镍基软磁合金名义化学成分[a]

牌号	主要合金成分(%)						
	Ni	Fe	Mo	Cu	Cr	Mn	Si
Magnifer							
7904	80	14	5			0.5	0.3
7754	77	13	4	5		0.5	0.3
75	76	16		5	2	0.6	0.2
53	55	44				0.4	0.2
50	48	51				0.4	0.15
36	36	63				0.3	0.2

a. 碳含量约0.02%。

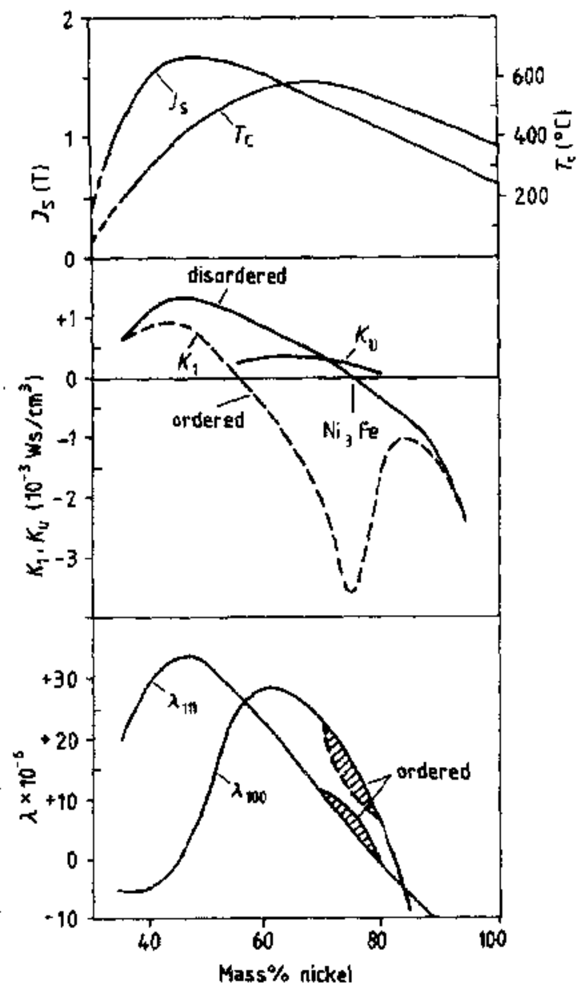


图7-25 二元Fe-Ni合金的饱和磁极化强度J_s,居里温度T_c,磁晶体各向异性常数K_1,单轴磁各向异性常数K_u(450℃回火处理后),以及磁致伸缩各向异性常数λ_{111}和λ_{100}。K_1和λ分别为淬火(无序)和慢冷或退火(有序)状态[Pfeifer 和 Radeloff (1980)]

图7-25中间部分的曲线表明含30%－100%镍的Fe-Ni合金的磁晶体各向异性常数K_1,在淬火状态下,镍含量直至35%时,K_1值为正,当镍含量更高时,K_1值为负了,这取决于〈100〉或〈111〉是否为易磁化方向。如图所示,在镍含量为75%范围内,冷却速度有很大的影响,慢冷所获得的K_1值远低于淬火状态的K_1值,这是因为K_1值取决于合金在慢冷或低温退火时达到的原子有序化程度。相反,在Fe-Ni合金中,磁晶体各向异性和磁致伸缩各向异性受冷却速度的影响小,如图7-25下部所示。

76%－80%镍的高镍合金

· p. 387 ·

寻找最容易磁化且具有最高磁导率的合金时,其磁晶体各向异性常数K_1和

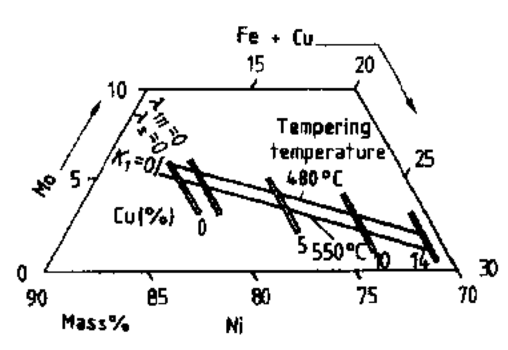


图 7-26　Ni-Fe-Mo-Cu 合金系的磁晶体各向异性常数 K_1 磁致伸缩各向异性常数 λ_{111} 和平均磁致伸缩各向异性常数 λ_s 的零位置图

(Pfeifer 和 Radeloff，1980)

磁致伸缩各向异性常数 λ_{111}、λ_{100} 和 λ_s（平均磁致伸缩各向异性常数）都应该为零。根据图 7-25 推测，达到上述性能的最佳合金成分应含 75%—80%镍。虽然不可能使所有的磁致伸缩常数同时为零，但 λ_{111} 或 λ_s 与 K_1 一起接近于零就能获得好的效果。这主要是添加钼或铜合金化，并经过适当的热处理以提供适宜的有序化条件来达到。图 7-26 表示在 Ni-Fe-Mo-Cu 系合金中 K_1，λ_{111} 和 λ_s 的零值位置。在 $K_1=0$ 和 $\lambda_s=0$ 线的交叉点处，可获高的初始磁导率。在该图中，若以 5%，10%，14%铜代替等量的铁，当在 550℃进行最终退火处理时，必须快速冷却，否则 $K_1=0$ 线将向钼含量较高的区域移动。图中所示 $K_1=0$ 线的位置，是最终回火温度为 480℃得出的。

• p. 387 •

将图 7-26 与表 7-21 相对照，可以看出，80Ni-5Mo 合金和 77Ni-4Mo-5Cu 合金，当最终退火温度为 515℃时，接近于 $K_1=0/\lambda_{111}=0$ 位置。最终退火温度为 480℃时，接近于 $K_1=0/\lambda_s=0$ 位置。在 77Ni-5Cu-2Cr 合金中，铬可以代替钼。图 7-27 是 80Ni-5Mo 软磁合金磁导率的例子。试样在工业生产的 30t 的 Magnifer 7904 合金锭上截取。该材料需用电弧炉熔炼，经真空氧气除碳后浇注成锭，再经热轧和冷轧成 0.07mm 带材，将带材加工成环形多头线圈。在 1200℃的干燥氢气中进行最终退火。随炉慢冷，冷却速率为 0.9℃/min。达到图中所标示的温度时，将线圈从炉内取出，在空气中进一步冷却。如图所示，初始磁导率 μ_4 测得为 4mA/cm，当取出温度为 480—490℃时，最大磁导率 μ_{max} 值最大。显然，为了使装在炉内的所有材料都能获得高磁导率，这类工业用软磁材料退火炉的工作温度，必须非常准确。

• p. 388 •

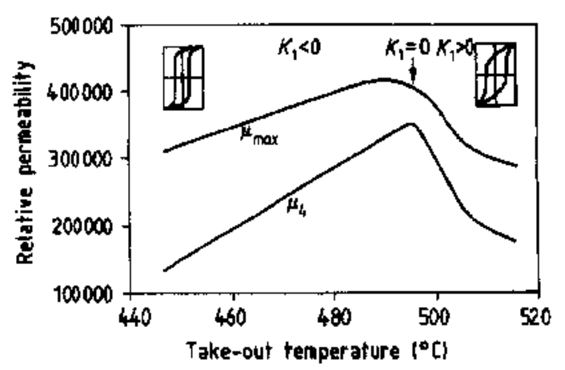


图 7-27　软磁 Ni-Fe 系 Magnifer 7904 合金在 20℃时的磁导率，为同一炉次合金。制成环形多头线圈。在 1200℃的干燥氢气中最终退火，炉内冷却速率为 0.9℃/min 达到图中所指示的温度后从炉内取出，在空气中进一步冷却

(Hattendorf，1991)

在图 7-27 中，最大初始磁导率的位置，其磁晶体各向异性常数 $K_1=0$；而在较低取出温度或取出前冷却较慢时，$K_1<0$。在这种情况下，〈111〉是较好的磁化方向。同时，合金成分也是使磁致伸缩各向异性常数 λ_{111} 趋近于零的原因。这就避免了材料在磁化时较大的尺寸变化，即在矩形磁滞回路中低的内应力，如图 7-27 所示。在较高的取出温度或冷却较快时，$K_1>0$，则〈100〉是较好的磁化方向。由于 $\lambda_{111}\neq 0$ 会发生尺寸变化，引起更大的内应力，这就是为什么在较高取出温度时磁导率下降明显，磁滞回路更为平缓的原因，如图 7-27 所

示。

对于许多应用来说，磁导率作为使用温度的函数，要求其变化很小。对于 80Ni-5Mo 系的 Magnifer 7904 合金，其初始磁导率 μ_4 在使用温度 −20—+80℃之间的变化值表示在图 7-28 中。线圈在 495℃取出，表明使用温度在 20—80℃时，其初始磁导率变化很小，如果使用温度低至 −20℃时，初始磁导率则明显降低。在曲线的最高点，$K_1=0$；而在较低的使用温度范围，$K_1>0$；在较高的使用温度范围，$K_1<0$。从炉中取出温度降低，$K_1=0$ 的位置将向低温处移动，因而曲线的平直部分增加，但在 20℃处磁导率较低。在实际处理时，使之在 20℃时有高的磁导率，同时磁导率对使用温度的依赖性又要小，两者必须兼顾，这取决于使用要求。

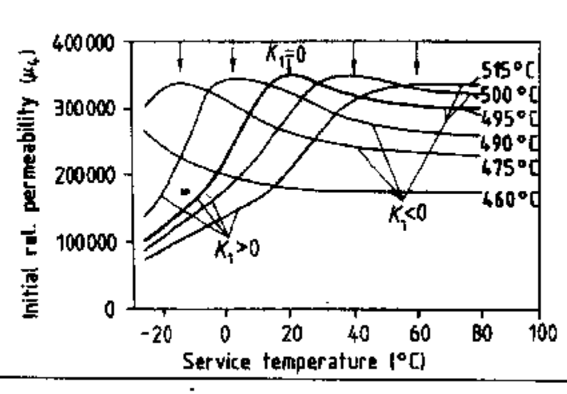


图 7-28　同炉次的 80Ni-5Mo 系列软磁 Ni-Fe 合金 Magnifer 7904 在不同使用温度时，初始磁导率的变化。试样为环形多头线圈。在 1200℃的干燥氢气中最终退火，炉内冷却速率为 0.9℃/min，在不同的取出温度 T_E 下从炉内取出(Hattendorf 1991)

接地漏电断电器是在日常生活中日益被采用的电子设备，它不仅对交流电，而且对直流脉冲电都有反应。要求磁滞回路有低的剩磁和高的斜率相结合，因而有高的脉冲磁导率，如图 7-29 所示。初始磁化率高的合金 $K_1=0/\lambda=0$，它是通过在低于居里温度的磁场中退火(所谓磁退火)获得。退火磁场磁力线方向与材料使用时的磁化方向垂直，使之产生具有单轴各向异性常数 K_u 的定向短程有序，实现磁滞回路中较低的剩余磁感应强度 B_r。由于含 76—80%镍的合金，居里温度为 400—420℃，其磁化退火温度为 300—350℃，时间为 1—1.5h。

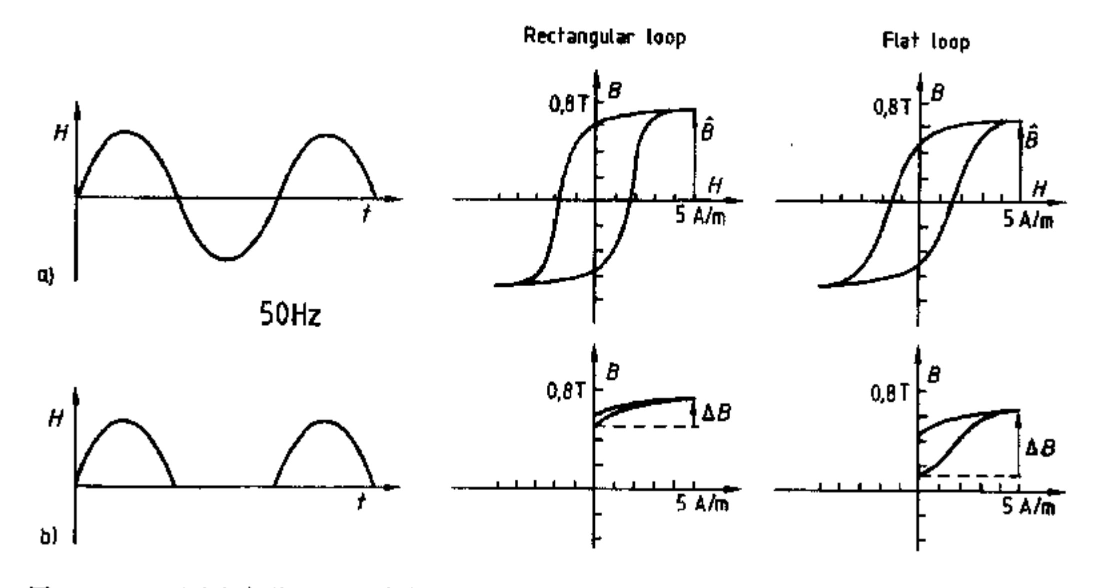


图 7-29　(a)正弦交变磁通和(b)脉冲磁通产生的磁滞回路。矩形回路(rectangular 100p)为试样未经磁退火，扁平回路(flat 100p)为试样经过磁退火。试样为 80Ni-5Mo 系 Ni-Fe 合金加工成环形多头线圈(Hattendof 1991)。图中 H 为磁场强度；B 为磁感应强度；t 为时间

• p. 389 •

表 7-21 所列的 Ni-Fe 合金软磁材料，经最终高温退火处理后会产生软化。如 80Ni-5Mo 合金，其硬度 HV10 仅为 90—100。加入适量的钛和铌并进行时效硬化处理，硬度值会有明显的提高。由于引起沉淀硬化的颗粒尺寸与布洛赫(Bloch)壁厚相比是小的，因而硬化的同时，能够获得高的导磁率。这类合金是非常有用的，例如作盒式录音机上的磁头。

76at%—80at%镍的高镍合金软磁材料的重要用途包括：电网断路器上集成电路互感器的感应部件，仪表变压器，低频传感器，继电器零件以及荧光屏。

50 %左右镍的镍合金

表 7-21 提到的低镍类合金含 36%镍，引人注目的主要原因是它具有特别高的电阻。两种含镍约 50%的合金得到广泛的应用，是由于它们具有高的饱和磁极化强度 J_s(见图 7-25)。众所周知，磁晶体各向异性常数 $K_1>1$ 时，〈100〉是较好的磁化方向。由于 $K_1\neq0$，磁导率比高镍合金的低。然而，〈100〉作为较好的磁化方向，若使〈100〉织构与轧制方向重合，提供了增加磁导率的可能性。这些织构是{100}〈001〉或{210}〈001〉。根据图 7-30a，{100}〈100〉或所谓的立方织构，是通过高变形率的冷加工并在 900—1050℃的最终退火处理获得的。一般来说，最终冷加工程度越大和晶粒尺寸越小，或者最终冷轧前中间退火温度越低，这种织构就愈明显。

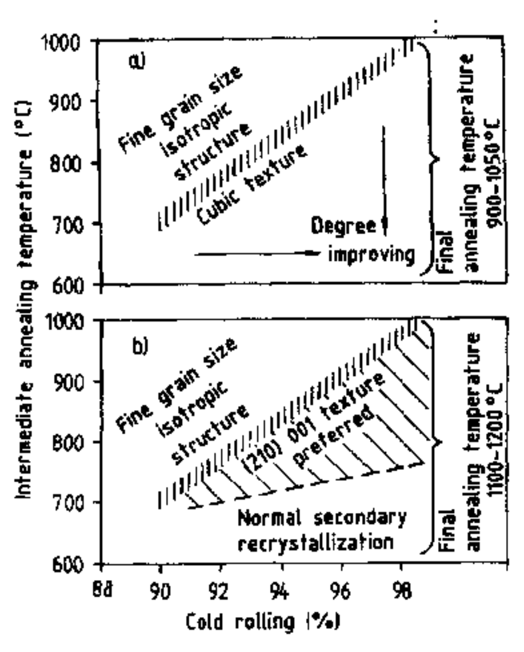


图 7-30 冷轧、中间退火和最终退火对约 50mass%镍的 Ni-Fe 合金显微结构的影响 (Pfeifer 和 Radeloff，1980)

• p. 390 •

在 1100—1200℃退火时发生的二次再结晶破坏立方织构，适当的中间退火和冷加工程度发生的二次再结晶与立方织构产生的条件相对应，因为这是二次再结晶的先决条件。图 7-30b 表明在那样的二次再结晶条件下发展了{210}〈001〉织构。图 7-30 中各区域的边界线，将根据不同炉次的合金元素含量的变化、熔体内部的清洁程度，即非金属氧化物夹杂出现的程度而改变。然而，由立方织构产生的明显的矩形磁滞回路，伴随着有较大的晶粒，其导磁率大于{210}〈001〉织构的磁导率。

50%镍的合金，通过磁场退火也能够产生单轴磁各向异性。退火时磁场垂直于以后应用时的磁力线方向，将获得非常平直的磁滞回路。50%镍的合金虽然其脉冲磁导率比高镍合金的低，但由于 50%镍的合金有较高的饱和磁感应强度，有效磁感应幅度范围大，对具有{210}〈100〉织构的合金，采用横向磁场退火，在高的磁感应幅度条件下，脉冲磁导率有明显提高。

在磁场退火中，如果平伏的磁滞回路是主要要求的话，退火磁场垂直于其后应用的磁场方向将是首要选择。退火磁场与其后应用方向一致时，将有高的磁导率。因为这样处理

就避免了磁畴的转动。图 7-31 表示一种55%镍的合金(表7-21 中 Magnifer 53 合金)在热处理磁场平行于使用磁场退火后发生的情况。大多数情况下,在约 440℃作退火处理是为了获得高的 μ_4 和 μ_{max}磁导率,同时获得高磁饱和感应强度,这是仪表变压器的使用要求。另一方面,如在 480℃的温度下退火,由于剩余磁感应强度 B_r 对饱和磁感应强度 B_s 的比率低,结果,能获得高的脉冲磁导率。它主要用于直流脉中。这种行为是由于在平行于退火磁场内退火温度对磁晶各向异性常数 K_1 和单轴磁感应各向异性常数 K_u 有着相反影响的结果。

• p. 391 •

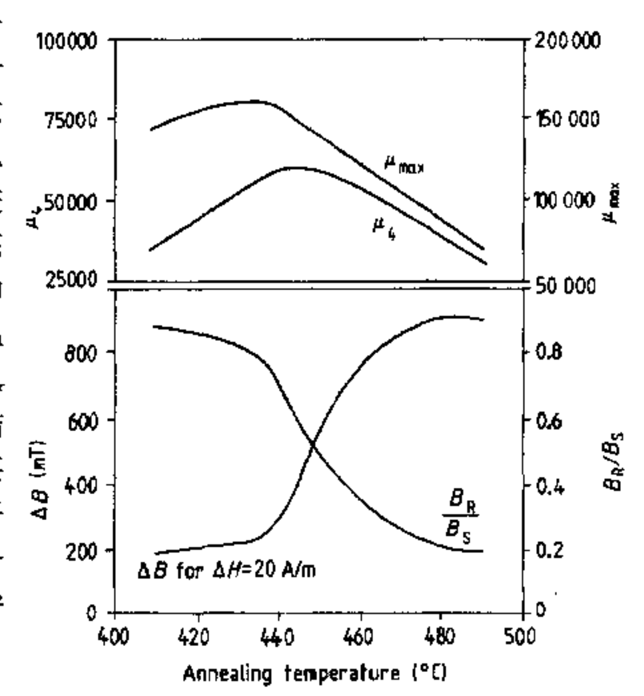


图 7-31 55Ni-44Fe 系 Magnifer53 合金的初始磁导率 μ_4,最大磁导率 μ_{max},磁感应强度 B 的有效偏移度以及剩余磁感应强度 B_r 与饱和磁感应强度 B_s 之比值图。试样为 0.1mm 带材加工成环形多接头线圈,在 1200℃高温下,用露点为-60℃的干燥氢气保护退火。{210}⟨001⟩织构沿纵向置于磁场中直到磁饱和。用 50HZ 正弦交流电测量 μ_4、μ_{max},50HZ 脉冲正弦直流电测量 B;B_r/B_s 取自稳定的磁滞回路(Hattendorf,1991)

约 50at%镍的 Ni-Fe 软磁合金,其主要用途包括:仪表变压器的感应部件,低频能量传感器,扼流圈,电网断路器的集成电流变压器和中继部件。

位错、晶粒尺寸和内部清洁度的影响

很早就知道,Ni-Fe 软磁材料的磁性能,不仅由磁各向异性程度来决定,而且在很大程度上由晶体点阵和显微结构的缺陷来决定(Pfeifer 和 Radeloff,1980)。这些缺陷是:位错、晶界和非磁性杂质。位错密度必须十分小,以确保在最终高温退火后不变形。这排除了任何淬火操作,而需要缓慢冷却。在随后装配用这些软磁合金制造的零件时也要小心。晶界密度也应该小,通过最终高温退火,最好在 1100-1200℃保温几个小时,以获得较大尺寸的晶粒。非磁性杂质是在浇铸前的脱氧处理造成的,取决于所使用的脱氧剂类型。这些杂质一般为铝、镁、钙等的氧化物。在 30t 级的熔炼车间的实际操作中,这类氧化物的平均直径为 1μm,这与高镍铁合金的布洛赫(Bloch)壁厚度对应得很好。杂质中直径较小的部分也不会与 50%镍的 Ni-Fe 合金的布洛赫(Bloch)壁的厚度 0.2μm 相差太远。因此,在两类合金中,可以预料,杂质与布洛赫(Bloch)壁的反应是阻止它们的运动。然而,这些杂质也会在高温退火过程中阻碍晶粒的长大。所以,在实际中区分这两方面的作用是困难的。

• p. 392 •

图 7-32 表示 80Ni-5Mo 系 Magnifer 7904 合金的初始磁导率测定值,它是晶粒尺寸的函数。合金内部清洁度是根据日本工业标准 JISG0555 检验的。材料分为三个等级:清洁

度低于5；在5－10之间；等于或高于10。清洁度是合金中非磁性杂质体积百分数的倒数。从图7-32可明显看出，初始磁导率近似地为晶粒尺寸的线性函数，但大尺寸晶粒同时要求高等级的内部清洁度，图中实验点有一定的分散度，被认为是不同尺寸和不同分布状态的非磁性杂质所引起的，是杂质的额外影响。当它们偏聚在晶界时，阻碍晶粒的长大。其中最讨厌的是硫，它总是有害的。硫如果不偏聚在晶界就将以硫化物的形式出现，如CaS或MgS，增加了非金属杂质，阻碍晶界的运动。

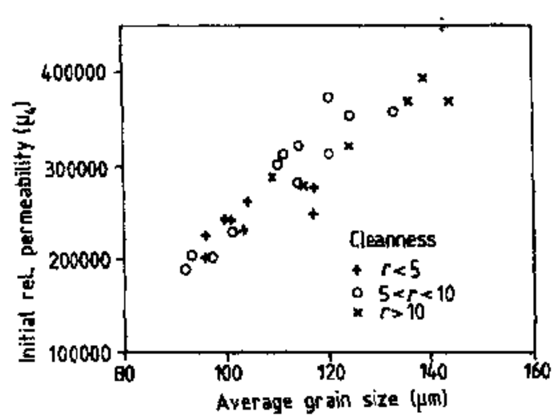


图7-32　80Ni-5Mo系Ni-Fe软磁材料Magnifer 7940合金的初始磁导率与经不同热处理获得的平均晶粒直径的关系。试样用0.07mm带材，加工成环状多接头线圈。退火工艺为1100℃/6h或1200℃/4h(Hattendorf，1991)

7.2.3.4　可控膨胀合金

表7-22列出了一些重要的商用可控膨胀镍基合金的名义化学成分。除2918合金外，它们都是以Ni-Fe为基，加上伴存元素锰、硅和碳组成的合金，在某些情况下还添加铬和/或钛，与铝或铌相结合。图7-33表示含0.4%锰和0.1%碳的镍铁合金，在20℃时，线膨胀系数随镍含量增加而变化的情况(Wenschhof，1980)。添加铬主要是实用上的原因。使合金可以用熔炼Ni-Cr钢的炉子来熔炼，此时熔体将从炉衬中得到一些铬。钛和铝或钛和铌一起加入，使合金能通过时效硬化处理以提高硬度。少量的铝，如0.1%－0.2%的加入量，是为了熔炼时脱氧。

· p. 393 ·

表7-22　一些重要的商用可控膨胀镍基合金的名义化学成分

牌号	主要合金成分(%)					
	Ni	Fe	Mn	Si	C	其它
Pernifer						
36	36	63	0.25	0.15	0.005	
40	40.6	59	0.5	0.15	0.005	
42	42	57	0.5	0.15	0.005	
4205 Ti	40.6	48	0.4	0.6	0.03	2.2 Ti 0.5 Al 5.3 Cr
4206	42	52	0.2	0.2	0.02	5.6 Cr
42 Ti Nb	43	52	0.1	0.1	0.01	2 Ti 0.5 Nb 2.3 Co
48	48.3	51	0.4	0.15	0.015	
4706	47.3	46	0.2	0.15	0.01	6 Cr
50	50.8	48	0.5	0.20	0.005	
51	51.5	48	0.2	0.05	0.005	
5101	51.3	47	0.5	0.10	0.005	1 Cr
2918	29	54	0.2	0.1	0.005	17 Co

表7-22中的第一个合金，它的热膨胀系数非常之小，以致于在周围环境温度变化时它的长度几乎没有变化。由于这个原因，该合金称为“因瓦”(Invar)合金。这一效应是由于在居里温度以下的自发磁化过程中的磁致伸缩所引起的。该合金的居里温度约200℃(见

图 7-25)。在冷却时,磁致伸缩引起的体积增加,补偿了热胀冷缩效应中冷却时所引起的体积减小,直至达到磁饱和,在 0℃左右这种效应最大(Volk,1970)。因瓦合金在本书的第 3 卷中也谈到了。热处理和冷加工能明显地改变因瓦合金的膨胀性能,如表 7-23 所示。该材料的热膨胀系数,充分退火者最大,淬火者最小。冷拉也能降低该合金的膨胀性能,通过淬火后的冷加工,有可能使该材料产生零、甚至负的热膨胀系数。然而,这种效应不会保持长时间稳定,除非进行稳定化退火,如在比使用温度高 50—100℃的温度下保温 2—4h,随后缓慢冷却(Wenschhof,1980)。

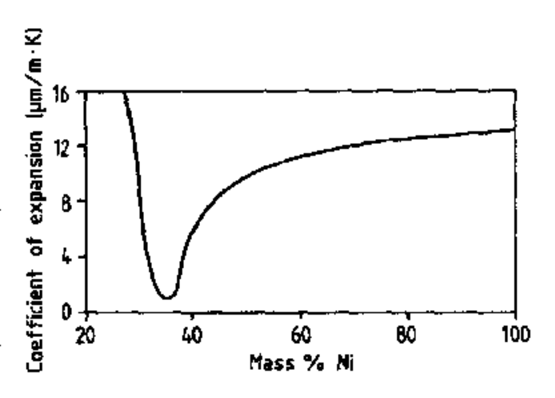


图 7-33 含 0.4%Mn 和 0.1%C 的 Ni-Fe 合金,20℃时线膨胀系数随 Ni 含量的变化(Wenschhof,1980)

表 7-23 热处理对因瓦合金热膨胀系数的影响[a]

状态	温度 (℃)	平均系数 [μm/(m·K)]
加工态	17 to 100	1.66
	17 to 250	3.11
830℃淬火	18 to 100	0.64
(1560℉)	18 to 250	2.53
830℃淬火	16 to 100	1.02
和回火	16 to 250	2.43
在 19h 内从 830℃	16 to 100	2.01
冷却到室温	16 to 250	2.89

a. Wenschhof (1980).

表 7-22 中镍含量高的合金,在通常的自然环境中有较高的热膨胀系数,如图 7-34 所示。这些合金包括:热膨胀系数接近于玻璃和陶瓷的 2918 合金,它们的线材用作所谓的玻璃封口材料,与软玻璃连接(含 47%—54%镍的合金和 4206 合金),与硬玻璃连接(2918 合金),与陶瓷连接(2918 合金和含 43%以镍上的合金)。典型应用包括:集成电路、引线框架、弹簧式继电器、白炽灯和真空管等。2918 合金在航天领域也有应用,在该领域,即使在 —196℃的低温,也必须避免马氏体转变。图 7-34 标明了这类合金在 20℃与图中所示温度之间的平均线膨胀系数。为满足电子工业的实际要求,根据不同的镍含量或其它元素含量对膨胀系数的不同影响,可以制造出一些特殊用途的合金。

· p. 394 ·

用 5%钴替代 5%镍制成的合金,具有比因瓦合金更低的热膨胀系数。这种合金即所谓的超因瓦(Superinvar)合金,它对热处理的敏感性也小(Wenschhof,1980)。因瓦类合金,如 Pernifer 36 合金,主要应用于温度不太高,但要求热膨胀系数很低的领域,如钟、表的补偿摆锤和平衡轮;双金属片;储存和运输液化天然气的罐和管道;收音机、电视机的零件和其它电子元件等。

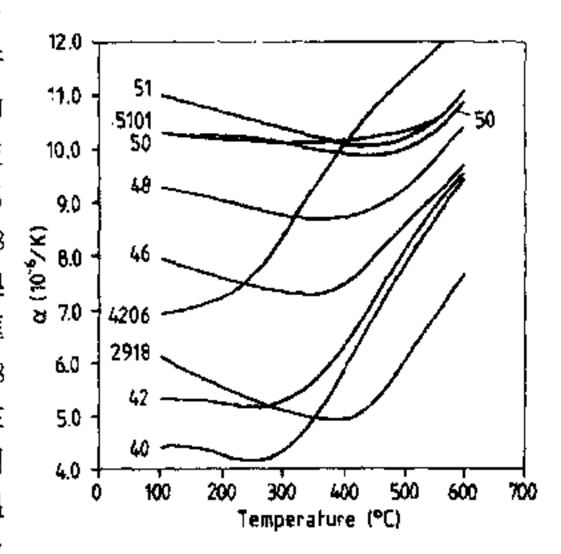


图 7-34 各种镍基可控膨胀合金在 20℃至图示温度之间的平均线膨胀系数(Krupp VDM GmbH)

7.3 结 束 语

本章提到的镍基合金，将来仍会继续应用。在湿腐蚀应用领域，还有广阔的空间留给新合金的发展。这是由于更严格的控制污染的法律和新的更有效的化学工艺的出现，对材料提出了许多新的要求。在这个领域，镍基合金遇到了来自塑料和树脂基材料的挑战。镍合金的长处在于使用寿命长和回收方面问题少。

• p. 395 •

工程陶瓷在可预见的将来仍将是当今应用的高温材料的附属组成部分。但镍铝化合物（见本卷节 11 章）也许会在短期内成为高温应用的新材料，特别是对各种气体介质具有良好耐蚀性能作为主要要求时(Brill 和 Klöwer，1991)。而镍基和铁基氧化物弥散强化超合金在最近 10 年已进入了市场，在 1150℃以上，甚至高达 1350℃时有着潜在的应用(Rühle 和 Korb，1991)，它们的缺点在于尺寸受到限制、高成本、可焊性差和低周疲劳强度低等，因而严重阻碍了它们的应用。在本章中讨论的高温镍基合金和它们今后的改型合金，在中等温度和 950℃甚至高达 1200℃的高温应用中，是否仍保持主要角色，取决于对蠕变断裂强度和使用寿命的要求。与弥散强化合金和金属间化合物一道，镍基高温合金在今后的发展中仍将有相当的潜力(Arzt，1991)。

软磁材料 Ni-Fe 合金在电气领域应用还在不断增加，显得更为重要。在该领域将会开发出新的合金。在此，非晶和微晶材料形成了新的分支。该类材料的优点是没有磁晶各向异性和不产生塑性变形。然而，制造成本高，产品尺寸也受到限制。因此，软磁材料领域仍有广阔空间给予晶态镍铁合金去发展。

7.4 参考文献

Agarwal, D. C., Brill, U. (1993a), in: *Corrosion 93*. Houston, TX: NACE International, Paper No. 226.

Agarwal, D. C., Brill, U. (1993b), in: *Corrosion 93*. Houston, TX: NACE International, Paper No. 209.

Agarwal, D. C., Heubner, U., Kirchheiner, R., Koehler, M. (1991), in: *Corrosion 91*. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 179.

Antolovich, S. D., Stusrud, R. W., MacKay, R. A., Anton, D. L., Khan, T., Kissinger, R. D., Klarstrom, D. L. (Eds.) (1992), *Superalloys 1992, Proc. 7th Int. Symp. on Superalloys*. Warrendale, PA: TMS.

Arzt, E. (1991), in: *Symp. Materialforschung des BMFT*. Cologne: TÜV Rheinland, pp. 102–116.

Betteridge, W., Heslop, J. (Eds.) (1974), *The Nimonic Alloys*, 2nd Ed. London: Edward Arnold.

Brill, U. (1990), *Werkst. Korr. 41*, 682–688.

Brill, U. (1992), *Metall 46*, 778–782.

Brill, U. (1992), *Korrosion von Nickel, Cobalt und Nickel- und Cobalt-Basislegierungen, preprint from Korrosion und Korrosionsschutz*, 2nd ed.: Kunze, E. (Ed.). Berlin: Walter de Gruyter.

Brill, U. (1995), in: *Nickel Alloys and High Alloy Special Stainless Steels*, 2nd ed: U. Heubner (Ed.), Ehningen: expert-Verlag

Brill, U., Agarwal, D. C. (1993), in: *Corrosion 93*. Houston, TX: NACE International, Paper No. 226.

Brill, U., Klöwer, J. (1991), in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 213: L. A. Johnson, D. P. Pope, J. O. Stiegler (Eds.), Pittsburgh, PA: MRS, pp. 963–968.

Brill, U., Klöwer, J. (1993), *Mater. High Temp. 11*, 151–158.

Brill. U., Heubner, U., Drefahl, K., Henrich, H. J. (1991a), *Ingenieur-Werkstoffe 3*, 59–62.

Brill, U., Heubner, U., Rockel, M. (1991b), *Metall 44*, 936–946.

Bryant, J. R., Wallis, E. (1988), in: *Corrosion 88*. Houston, TX: The National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 68.

Bryant, J. R., Koehler, M., Heubner, U., Rice, P. (1990), in: *Corrosion 90*. Houston, TX: The National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 51.

Büth, J., Köhler, M. (1992), *Werkst. Korr. 43*, 421–425.

Coppolecchia, V., Bryant, J., Hofmann, F., Drefahl, K. (1987), in: *Performance of High Temperature Materials in Fluidized Bed Combustion Systems and Process Industries*: Ganesan, P., Bradley, R. A. (Eds.), Materials Park, OH: ASM Int., pp. 201–209.

Drefahl, K., Hofmann, F. (1986), Paper presented at *ASM Materials Week 1986*, Orlando, FL.

Drefahl, K., Matucha, K. H., Hofmann, F. (1986), in: *Corrosion 86*. Houston, TX: The National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 376.

Duhl, D. N., Maurer, G., Antolovich, S., Lund, C., Reichman, S. (Eds.) (1988), *Superalloys 1988, Proc. 6th Int. Symp. on Superalloys*. Warrendale, PA: TMS.

Frank, R. B., DeBold, T. A. (1988), *Mater. Performance 27(9)*, 59–66.

Friend, W. Z. (1980), *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*. New York: Wiley.

Ganesan, P., Clatworthy, E. F., Harris, J. A. (1987), in: *Corrosion 87*. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 286.

Gell, M., Kortovich, C. S., Bricknell, R. H., Kent, W. B., Radavich, J. F. (Eds.) (1984), *Superalloys 1984, Proc. 5th Int. Conf. on Superalloys*. Warrendale, PA: TMS-AIME.

Hattendorf, H. (1991), unpublished, Krupp VDM GmbH, Werdohl, Germany

Heubner, U. (Ed.) (1987a), *Nickel Alloys and High-Alloy Special Stainless Steels*. Sindelfingen, Germany: expert-Verlag.

Heubner, U. (1987b), in: *Handbuch der Fertigungstechnik, Bd. 4/2 Wärmebehandeln*: Spur G. (Ed.). Munich: Carl Hanser Verlag, pp. 972–1011.

Heubner, U. (Ed.) (1995), *Nickel Alloys and High Alloy Special Stainless Steels*, 2nd ed. Ehningen, Germany: expert-Verlag.

Heubner, U., Hofmann, F. (1989), *Werkst. Korr. 40*, 363–369.

Heubner, U., Kirchheiner, R. (1987), in: *Nickel Alloys and High-Alloy Special Stainless Steels*: Heubner, U. (Ed.). Sindelfingen, Germany: expert-Verlag, pp. 223–240.

Heubner, U., Köhler, M. (1992), *Werkst. Korr. 43*, 181–190.

Heubner, U., Köhler, M. (1994), in: *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivates, Proc. Int. Symp.*: Loria, E. A. (Ed.). Warrendale, PA: TMS, pp. 479–488.

Heubner, U., Rockel, M. (1986), *Werkst. Korr. 37*, 7–12.

Heubner, U., Rockel, M. B., Wallis, E. (1985), *ATB Metallurgie 25*, 235–241.

Heubner, U., Heimann, W., Kirchheiner, R. (1987), *Werkst. Korr. 38*, 746–756.

Heubner, U., Rockel, M., Wallis, E. (1989a), *Werkst. Korr. 40*, 418–426.

Heubner, U., Rockel, M., Wallis, E. (1989b), *Werkst. Korr. 40*, 459–466.

Heubner, U. L., Altpeter, E., Rockel, M. B., Wallis, E. (1989c), *Corrosion-NACE 45*, 249–259.

Heubner, U., Hoffmann, T., Rudolph, G. (1990), in: *Weldability of Materials*: Patterson, R. A., Mahin, K. W. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 175–182.

Heubner, U., Drefahl, K., Henrich, H. J. (1991a), in: *Proc. 1st Int. Conf. on Heat Resistant Materials*: Natesan, K., Tillack, D. J. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 495–504.

Heubner, U., Kirchheiner, R., Rockel, M. (1991 b), in: *Corrosion 91*. Houston, TX: The National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 321.
Hibner, E. L. (1991), in: *Corrosion 91*. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 18.
Holt, R. T., Wallace, W. (1976), *Int. Met. Rev. 203*.
Kirchheiner, R., Stenner, F. (1993), in: *Corrosion 93*. Houston, TX: NACE Int., Paper No. 417.
Kirchheiner, R., Schalk, W., Müller, H., Palomino, S. M. (1989), *Werkst. Korr. 40*, 545–551.
Kirchheiner, R., Koehler, M., Heubner, U. (1990), in: *Corrosion 90*. Houston, TX: The National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 90.
Kirchheiner, R., Köhler, M., Heubner, U. (1992), *Werkst. Korr. 43*, 388–395.
Klarstrom, D. L., Sridhar, N., Kolts, J., Kiser, S. D., Crum, J. R. (1987), in: *Metals Handbook*, 9th ed. Vol. 13, *Corrosion*: Davis, J. R., Destefani, J. D., Frisell, H. J., Crankovic, G. M. (Eds.). Metals Park, OH: ASM Int., pp. 641–657.
Kofstad, P. (1988), *High Temperature Corrosion*. London: Elsevier, pp. 401–407; 514–516; 534.
Köhler, M. (1991), in: *Superalloys 718, 625 and Various Derivates, Proc. Int. Symp*., June 1991: Loria, E. A. (Ed.). Warrendale, PA: TMS, pp. 363–374.
Köhler, M., Heubner, U. (1994), in: *Corrosion 94*. Houston, TX: NACE Int., Paper No. 230.
Krause, H. H. (1988), *Corrosion 88*. Houston, TX: The National Association of Corrosion Engineers, Paper No. 5.
Krupp VDM GmbH (Ed.) (1992), *High-Performance Materials*. VDM-Publication N 524 92-11. Werdohl, Germany: Krupp VDM.
Lee III, T. S., Hodge, F. G. (1976), *Mater. Performance 9 (15)*, 29–36.
Loria, E. (Ed.) (1989), *Superalloy 718, Metallurgy and Application, Proc. Int. Symp*. June 1989. Warrendale, PA: TMS.
Loria, E. (Ed.) (1991), *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, Proc. Int. Symp*. Warrendale, PA: TMS.
Loria, E. (Ed.) (1994), *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Proc. Int. Symp*. Warrendale, PA: TMS.
McLean, M., Strang, A. (1984), *Met. Technol. 11*, 454–464.
Massalski, T. B. (1991), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM Int.
Morinaga, M., Yukawa, N., Adachi, H., Ezaki, H. (1984), in: *Superalloys 1984*: Gell, M., Kortovich, C. S. Bricknell, R. H., Kent, W. B., Radavich, J. F. (Eds.). Metals Park, OH: ASM.
Muzyka, D. R. (1972), in: *The Superalloys*: Sims, C. T., Hagel, W. C. (Eds.). New York, Wiley, pp. 113–143.
Pfeifer, F., Radeloff, C. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 19*, 190–207.
Pfeiffer, H., Thomas, H. (1963), *Zunderfeste Legierungen*, Berlin: Springer, pp. 275–283.
Raghavan, M., Mueller, R. R., Vaughn, G. A., Floreen, S. (1984), *Met. Trans. 15A*, 783–792.
Renner, M., Heubner, U., Rockel, M. B., Wallis, E. (1986), *Werkst. Korr. 37*, 183–190.
Rivlin, V. G., Raynor, G. V. (1980), *Int. Met. Rev. 1*, 21–38.
Rockel, M. (1987), in: *Nickel Alloys and High-Alloy Special Stainless Steels*: Heubner, U. (Ed.). Sindelfingen, Germany: expert-Verlag, pp. 48–77.
Rosa, E., Smith, G. D. (1987), in: *Performance of High Temperature Materials in Fludized Bed Combustion Systems and Process Industries*: Ganesan, P., Bradley, R. A. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 149–153.
Rühle, M., Korb, G. (1991), in: *Symp. Materialforschung des BMFT*. Cologne: TÜV Rheinland, pp. 702–727; in: *Proc. 1st Int. Conf. on Heat Resistant Materials*: Natesan, K., Tillack, D. J. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 45–59.
Sedriks, A. J. (1979), *Corrosion of Stainless Steels*. New York: Wiley, pp. 20, 172–178, 210–231, 232–240.
Sims, C. T., Hagel, W. C. (Eds.) (1972), *The Superalloys*. New York: Wiley.
Sims, C. T., Stoloff, N. S., Hagel, W. C. (Eds.) (1987), *The Superalloys II*. New York: Wiley.
Taylor, A. (1956), *Trans. AIME 206*, 1356–1362.
VDM Nickel-Technologie AG (Ed.) (1990), *VDM-Produkte für den Industrieofenbau*, Publication N 501. Werdohl, Germany: Krupp VDM.
Volk, K. E. (Ed.) (1970), *Nickel und Nickellegierungen*. Berlin: Springer.
Wenschhof, D. (Ed.) (1980), *Metals Handbook*, 9th Ed., Vol. 3. Metals Park, OH: ASM Int., pp. 792–798.
Woodyatt, L. R., Sims, C. T., Beattie, H. J. (1966), *Trans. AIME 236*, 519–527.

一般阅读资料

Agarwal, D. C., Heubner, U., Köhler, M., Herda, W. (1994), *Mater. Perform. 33 (10)*, 64–68.
Bradley, E. F. (1988), *Superalloys – A Technical Guide*. Metals Park, OH: ASM Int.
Friend, W. Z. (1980), *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*. New York: Wiley.
Heubner, U. (Ed.) (1965), *Nickel Alloys and High Alloy Special Stainless Steels*, 2nd ed. Ehningen, Germany: expert-Verlag.
Heubner, U., Köhler, M. (1992), *Werkst. Korr. 43*, 181–190.
Kirchheiner, R., Köhler, M., Heubner, U. (1992), *Werkst. Korr. 43*, 388–395.
Kofstad, P. (1988), *High Temperature Corrosion*. London: Elsevier.
Natesan, K., Tillack, D. J. (Eds.) (1991), *Heat Resistant Materials*, Proc. 1st Int. Conf. on Heat-Resistant Materials. Materials Park, OH: ASM Int.
Sims, C. T., Hagel, W. C. (Eds.) (1972), *The Superalloys*. New York: Wiley.
Sims, C. T., Stoloff, N. S., Hagel, W. C. (Eds.) (1987), *The Superalloys II*. New York: Wiley.

8 钛、锆及铪

Francis H. (Sam) Froes
Institute for Material and Advanced Processes, University of Idaho, Moscow, ID, U. S. A.
Te-Lin Yan
Teledyne Wah Chang, Albany, OR, U. S. A.
Hans G. Weidinger
Nuremberg, Germany
（李松瑞 译）

目 录

符号与缩语表

A	常数
A_r	相对原子质量
D	退火后晶粒尺寸
D_0	起始晶粒尺寸
K_{IC}	断裂韧性
K_t	切口浓度
N	周期数

n	常数
n/N	应力/达失效的周期数
t	时间

ASME	美国机械工程师协会
b. c. c.	体心立方
BE	混合元素法
BWR	沸水反应堆
CHIP	冷和热等静压
CPI	化学制造工业
DB	扩散结合
DM	双重
FA	燃料组件
FCGR	疲劳裂纹长大速率
FL	完全层状的
HCF	高周疲劳
h. c. p.	密排六方
HIP'ing	热等静压
HSSCC	热盐应力腐蚀破裂
IM	铸锭冶金
ksi	每平方英寸千磅数
LCF	低周疲劳
LWR	轻水反应堆
MA	机械合金化
MIBK	甲基异丁酮
MMC	金属基复合材料
NG	近 γ (gamma)
NL	近层状的
PA	预合金化的
PCI	燃料芯块/包套反应
PM	粉末冶金
PM/RS	粉末冶金/快速凝固
PWR	压水反应堆
RA	面积缩减率
RFNA	红色发烟硝酸
RMBK	俄罗斯型水冷反应堆
RS	快速凝固的
SCC	应力腐蚀破裂
SPF	超塑成形

SS	不锈钢
ST	固溶处理
TCP	热化学处理
TIG	钨惰性气体
UNS	统一数字系统
UTS	极限抗拉强度
VD	气相沉积
VVER	俄罗斯型水冷反应堆
YS	屈服强度

· p. 403 ·

8.1 前　　言

本章讨论三种金属钛、锆及铪。所有三种金属由于它们在周期表中的位置因而具有许多相似之处，但它们也表现出明显的区别。所有三种金属均具有极好的腐蚀性能因而可应用于化学品制造工业中。由于钛的低密度以及非常有吸引力的与断裂有关的性能，因而在航空结构中广泛应用。与此相反，锆及铪不是低密度材料，但在核能应用中表现出互补性：锆透过热中子而铪对热中子是不传导的。

结构上的应用不仅要求精确的化学成分而且要精心控制显微组织和与其有关的加工途径，以优化综合力学性能。因此在后面的各段中，读者会注意到一些重点题目，如本章钛部分的加工、显微组织和力学性能。而在锆及铪部分的讨论中，这些方面则少得多。

8.2 钛

8.2.1 历史

认识到钛为一种元素已有200年，然而，只在近45年来，才认识到它的战略意义。在这段时间，美国钛及钛合金的商业生产量已由零增加到了峰值的25 000 000kg/yr(25万吨/年)。

促进这种巨大增长的动力是30年代晚期由Dr. Wilkelm J. Kroll开发的相当安全、经济的金属钛生产方法。Kroll的工艺包括在惰性气体保护下还原四氯化钛($TiCl_4$)，还原剂开始用钠及钙，以后用镁(Bomberger等，1985)。Kroll及其他许多人的研究延续不断地经过第二次世界大战。到20世纪40年代晚期，由于钛的商业意义变得更为明显，因而确定了钛的力学性能、物理性能及合金化行为。1949年，Douglas Aircraft从美国的Remington Arms(后来为Rem-Cru，再后为Crucible Steel)定购了真正用于飞行目的的第一批钛。其他在早期进入钛领域的美国公司有Mallory-Sharon(后来的RMI)及TMCA(后来的Timet)。在英国，ICI Metals(后来的IMI)于1948年开始生产海绵钛，几年后进一步扩及到欧洲大陆。由于认识到钛的军事潜力，前苏联在1954年开始海绵钛生产。在日本，Osaka Titanium于1952年开始生产海绵钛，一般用于供应其它国家。

在美国，政府大量投资以发展钛及其合金的科学和技术，包括投资2.5亿美元用作直到1964年的海绵钛储备，并于1955年在Battelle建立了一个钛实验室(Bomberger等，1985)。

钱的大量注人使具有非常好的科学根基的完整技术得到了迅速开发。1953年，Armor Research Foundation开发了两次自耗电弧熔炼技术，识别并避免了与氢脆及热盐应力腐蚀有关的问题。

· p. 404 ·

大约1948年，Remington Arms的人们认识到了铝添加剂的有利影响，从此开始，合金开发迅速。1954年，由于有争议的专利转让给Rem-Cru，主要(“work-horse”)钛合金Ti-

6Al-4V[1]被采用。这个合金很快成为迄今为止的最重要的钛合金，因为它有极佳的综合力学性能及"宽容的"加工能力。20世纪50年代，Rem-Cru开发了第一种β-钛合金(Ti-13V-11Cr-3Al)，这种高强可热处理合金在SR71高速预警飞机中找到了广泛应用。在英国，由Rolls-Royce带动的合金开发更多集中在发动机用的高温合金上。

飞机制造商普遍将大量钛用于飞机骨架中承受大应力的、要求严格的部件。在美国，1954年首先在Pratt & Whitney J57中用钛作发动机零件，包括压气机部分的盘、叶片及隔片；1954年在英国，则用在Rolls-Royce Avon发动机中。[1]

20世纪50年代的工作也证明了钛及其合金极好的抗蚀性，而早期的商业应用包括阳极化处理设备；潮湿氯气和硝酸装置。

20世纪50年代后期，美国钛加工产品销售量(Shipment of titanium mill products)从1957年高峰的4500t下降，这是由于重点从航空转向导弹，而且也考虑钛的成本。

美国加工产品销售量在20世纪60年代已达1960年4500t的三倍。航空及航天应用为1970年市场的90%。增加量来自非军用的发动机和宽体喷气式飞机中的应用，如Boeing 747，DC-10及L-1011。进步也表现在熔炼技术及用途扩大到非航空航天市场如舰船和热交换器管道。1971年取消了预计要用大量钛的Mach 3 Supersonic Transport (SST)使钛工业经受了一次冲击。在美国，加工产品由1970年的12 000t降低到1971年的9 000t。

20世纪70年代增加的加工产品销售量大部分是由于在大型商用运输机及必须的高级双路式涡轮喷气发动机、新型军用飞机构架中增加了应用之故。在后者结构中，钛产品占有20%—35%结构重量。此外，由于钛极好的耐蚀性因而非航空航天的应用增加。美国工业在1980—1981年创造了约23 000t的新记录，但由于航空航天工业限制购买，此数值又降低。只有在非航空航天应用增加时，钛工业这种周期性特征才会消失。在欧洲以及很大程度在日本，工业上的应用占总用量的50%以上。

在美国，钛加工产品销售量在里根时期稳定增长。在布什政府早期，由于军事重武器的投入增加，1990年达到25 000t的创记录高峰。当以柏林墙折毁为象征的"和平"到来时，钛的销售量很快猛然降至以后的每年16 000t。这种销售量很可能是今后的"定额数"。在美国，这就造成了大量过剩的生产能力以及钛工业痛苦的"改造"。目前，钛市场的扩大甚至更依赖于成本降低。由于降低了成本，尽管合金性能较差些也能进入大市场中。正在带来影响的一个复杂因素是前苏联普遍低成本产品。在前苏联，估计其最大生产能力为美国的四倍，即多达每年9万t加工产品。

· p. 405 ·

8.2.2 一般特征

钛合金可分为两种主要类别：耐蚀合金和结构合金。耐蚀合金通常为单相α相并加有不多的固溶强化添加剂及α稳定元素如氧、钯和铝，这些合金用于化学、能源、造纸及食品加工工业以生产高耐蚀性管材、热交换器、阀门外套及容器。除了极优的耐蚀性外，单相α合金具有良好的焊接性能，易于加工制造，但强度相对较低。

---

1) 整篇文章中，所有端际合金以mass%表示，中间相以mol%表示。——译者注

结构合金可分为四种：近 α 合金，$\alpha+\beta$ 合金，β 合金以及钛铝中间相，后者在后面的 8.2.2.4 节中讨论。

在由美国主要钛生产厂家供应的市场中，耐蚀合金占总产量的 25%，Ti-6Al-4V 为 60%，其它所有结构合金则为余下的 15%。

因为钛合金能达到令人满意的综合力学性能，因而使它们成为许多航空航天及商业应用的备选材料。然而，钛合金零件昂贵通常是限制它们应用的一个现实。例如，表 8-1 列出了三种空军体系中的用钛量，以飞机构架的重量百分数表示，作为比较，也列出了早期设计的数字(Bomberger 等，1985)。因此，许多工作已集中在降低零件成本而保留令人满意的力学性能，以及进行一些新探索包括近净形技术及较低成本合金的成分。

表 8-1　钛的飞机构架重量百分比

体系	早期设计	最后设计
C5(运输机)	24	3
B1(轰炸机)	42	22
F15(战斗机)	50	34

8.2.2.1　*物理性能*

钛的自然形态为灰黑色；但它易于阳极化处理以获得一种非常令人喜爱的装饰色，使之应用于珠宝饰物、建筑物的装修以及外观很重要的各种其它用途。该金属及其合金具有低密度(大约为钢密度的 60%)。钛为非磁性的并有良好的传热特性，其热膨胀系数较钢低一些，为铝的 1/2 弱。钛及其合金的熔点高于钢，但其最高使用温度较仅根据此特性估计的要低得多。表 8-2 概括了钛的物理(及少量力学)性能。

表 8-2　元素钛的物理和力学性能

原子序数	22
原子量	47.90
原子体积	10.6 weight/density
共价半径	0.132 nm
一级电离能	661.5 MJ/(kg·mol)
热中子吸收截面	560 fm^2/atom
晶体结构	· α：密排六方≤1156K · β：体心立方≥1156K
颜色	灰黑
密度	4510 kg/m^3
熔点	1941±285 K
固相线/液相线	1998 K
沸点	3533 K
比热(在 298 K 时)	0.518 J/(kg·K)
热导率	21 W/(m·K)
熔化热	440 k J/kg
升华热	9.83 MJ/kg
比重	4.5
硬度	HRB 70—74

续表

抗拉强度	241 GPa
弹性模量	102.7 GPa
弹性杨氏模量	102.7 GPa
泊松比	0.41
摩擦系数	0.8，40 m/min；0.68，300 m/min
比电阻	0.554 μΩ·m
热膨胀系数	$8.64\times10^{-6}K^{-1}$
导电率	3%IACS(铜 100%)
电阻率	0.478 μΩ·m
电负性	1.5 Pauling's
电阻温度系数	$0.0026\ K^{-1}$
磁化系数	1.25×10^{-6}emu/g
切削加工性能评级	40(等于 ¾ 硬的不锈钢)

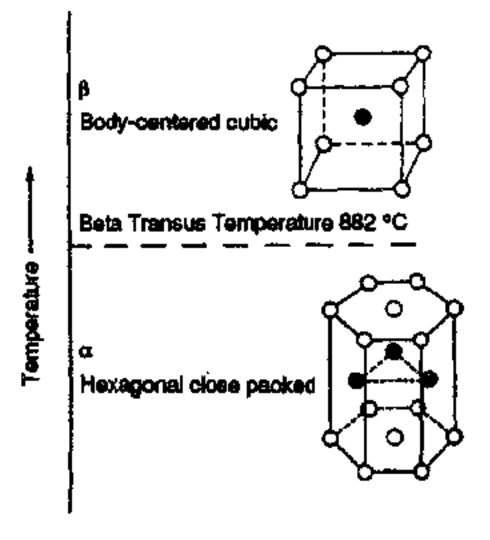


图 8-1　钛的两种同素异构体。从低温 α 相向高温 β 相转变发生在 882℃(Joseph 和 Froes，1988)

8.2.2.2　合金化行为

· p. 406 ·

钛有两种晶型：低温 α 相具有密排六方的结构，而高温 β 相为体心立方结构(图 8-1)(Joseph 和 Froes，1988)。在名义的纯钛中，880℃发生多型性转变。钛具有不同于其它轻金属，如铝和镁的一些特性(Polmer，1989)。除了形成化合物外，多型性转变可形成由 α，β 或 α/β 显微组织组成的合金。因为其电子结构特点，钛可与尺寸因素在 20%内的大多数元素形成固溶体，因此给予了许多合金化的可能性。钛也与填隙元素如氮、氧及氢反应。这些反应可发生在低于熔点的温度。当与其它元素反应时，钛可能形成固溶体及具有金属键、共价键或离子键的化合物。

· p. 407 ·

合金元素的选择由这些元素稳定 α 相或稳定 β 相而定(图 8-2)(Molchanova，1965)。铝、氧、氮、镓及碳是最普通的 α 稳定元素；在稳定哪个相的能力上，锆、锡及硅被认为是中性的；稳定 β 相的元素可能形成 β 同晶型二元系或者形成 β 共析型二元系(见下节)。形成同晶型二元系的元素包括钼、钒和钽，而铜、锰、铬、铁、镍、钴和氢是共析形成元素。传统上更愿意加入不形成金属间化合物的 β 同晶型元素而不是用共析型元素，但共析型元素作为 α-β 或 β 合金的添加剂可以改善淬透性并增加热处理效果。

8.2.2.3　相图

· p. 408 ·

很多研究组试图将钛合金相图分类(Margolin 和 Neilson，1960；Molchanova，1965)，

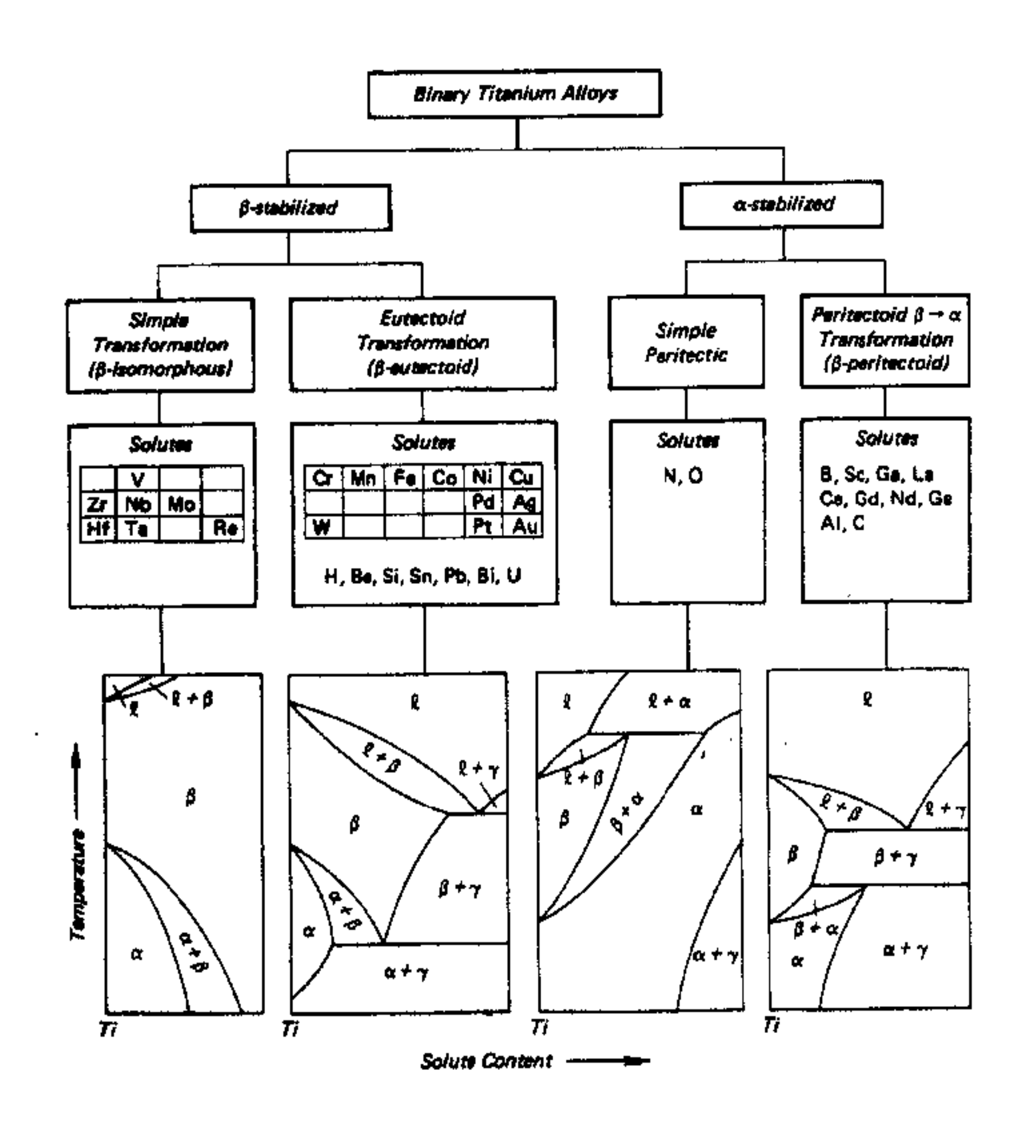


图 8-2　二元钛合金分类示意图(Molchanova,1965;经同意由下书转载:
The Physical Melallurgy of Titanium Alloys,ASM Int. ,Materials Park,OH 1984,p. 43)

所有人均同意分为两个主要类别:α 稳定系及 β 稳定系。其中最方便的可能是 Molchanova 所提出的图 8-2(Molchanova,1965)。图中,α 稳定剂又分为两种,一种具有完全稳定性,其中 α 相可与液相共存(例如,Ti-O 和 Ti-N)并且有一简单包晶反应。另一种具有有限的 α 稳定性,随温度降低,α 发生分解,以包析反应形式分解成 β 相加上一个化合物(β 包析体)。后一系统的例子有 Ti-B,Ti-C 和 Ti-Al。Molchanova 也将 β 稳定剂分为两种:β 同晶及 β 共析元素。在前一系统中,一个极其宽广的 β 固溶体范围与仅有有限固溶度的 α 固溶体共存。例子为 Ti-Mo,Ti-Ta,Ti-V 并加有锆及铪这类占据中间位置的元素,因为它们在 α 及 β 两相中有完全相同的固溶度。对 β 共析系而言,β 相具有一有限溶解度范围而且分解成 α 相及一种化合物(例如 Ti-Cr 和 Ti-Cu)。这一类又可进一步按 β 转变是否快("活泼"的共析形成元素,例如 Ti-Si,Ti-Cu 及 Ti-Ni)或慢("低灵敏"的共析形成元素,如 Ti-Cr 和 Ti-Fe)来细分。

8.2.2.4 合金分类

合金种类

钛合金可分为四种：α，α-β，β 合金及金属间化合物（Ti_xAl，此处 x=1 或 3）。航空航天用钛合金含 α 及 β 稳定元素以达到所要求的力学性能，如抗拉强度，蠕变、疲劳、疲劳裂纹扩展抗力，断裂韧性，应力腐蚀破裂和抗氧化能力（Froes 等，1985）。一旦选定了化学成分，则以加工来控制 β 和 α 相的尺寸、形状和弥散度，以达到力学性能的优化。

传统上喜欢用不生成金属间化合物的 β 同晶型合金元素（如 Mo，V，Nb）而不爱用“共析型”元素（如 Cr，Cu，Ni）。然而，加入某些 β 共析型化合物形成元素到 α-β 或 β 合金中可改善淬透性并增加热处理效果。

α 合金

α 合金在温度达 540℃（1000℉）以上时主要仍为 α 相。α 合金的主要一族为非合金化钛，每一个合金的区别在于氧和铁的含量。与高纯合金比较，间隙原子含量愈高，合金强度、硬度和转变温度愈高。其它 α 合金含有添加元素如铝和锡（例如 Ti-5Al-2.5Sn 和 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo）。

通常，富 α 相的合金较 α-β 或 β 合金更抗高温蠕变。但 α 合金热处理强化小，这些合金常用退火或再结晶以消除冷加工的应力；与 α-β 或 β 合金比较，它们具有好的焊接性能，但可锻性通常较差。

α-β 合金

α-β 合金含有一种或多种 α 及 β 稳定剂。这些合金最终热处理后与近 α 合金比较保留了更多 β 相，虽然它们常用于退火状态。但可用固溶处理及时效进行强化。固溶处理常在 α-β 相区上部温区进行，随后在较低温时效以沉淀 α 相，最后得到 β 基体中分布有细 α 相的混合组织。这些合金用固溶处理及时效可提高强度达 80%（Froes 等，1985）。含少量 β 稳定剂的合金（如 Ti-6Al-4V）淬透性差，为了随后强化必须迅速淬火。Ti-6Al-4V 水淬只可使小于 25mm 的截面硬化。α-β 合金中的 β 稳定剂增加淬透性。

• p. 409 •

β 合金

β 合金较 α-β 合金有更多的 β 稳定剂而较少 α 稳定剂。这些合金有高的淬透性，空冷薄断而和水冷厚断面时可完全保留 β 相。β 合金在固溶处理状态具有良好的可锻性及良好的冷成形性。固溶处理后，进行时效使一些 β 相转变成 α 相。这些合金的强度较 α-β 合金高，这是由于在 β 相中有细小弥散的 α 质点之故。与 α-β 合金比较，这些合金密度较高，蠕变强度较低。在强度一定时，已时效的 β 合金断裂韧性常较已时效的 α-β 合金为高，但裂纹长大速率更快。

钛铝化合物

为提高燃气涡轮发动机的效率，需要更高的工作温度，这就要求合金在高温下有更好

的力学性能。有潜力应用到高达900℃温度的钛合金为钛铝金属间化合物$Ti_3Al(\alpha_2)$及$TiAl(\gamma)$(Froes等,1991;Froes等,1992;Froes,1994;见本卷中Sauthoff写的11章)。这类合金的主要缺点是室温下低延性。但已发现,铌或铌和其它β稳定剂,再结合显微组织控制可使Ti_3Al合金的室温延展性增至伸长率达26%。近来,采用精心控制显微组织的方法,两相$TiAl(\gamma+\alpha_2)$的室温延展性已提高到伸长率几乎为5%。然而,尤其对TiAl成分的合金来说,主要的挑战仍然涉及到它们的特性如断裂韧性及疲劳裂纹扩展速率。

8.2.2.5 显微组织研究

除化学成分外,显微组织对钛合金的力学性能影响很大(Froes等,1985)。反过来,显微组织与工艺过程有着密切关系,尤其是该工艺过程是否在高于或低于β转变温度进行,在温度低于β转变温度时,则α相是稳定的。一般说来,在商业端际合金中有两个重要的显微组织特征:(a)β晶粒及形状,(b)β晶粒内α相的形貌。类似的特征强烈影响金属间相的性质,但讨论这些特征超出本文的范围;有兴趣的读者可参考Froes等,(1991);Froes等,(1992);Ward(1993);Kim(1994);Froes(1994)。

β晶粒

β晶粒的控制与两个因素有关,即再结晶(因充分加工而发生)及随后的晶粒长大(Froes等,1985)。已开发了一些技术使α及α-β合金加工后在β相区高温部分退火时,β晶粒再结晶。

· p. 410 ·

亚稳β合金要求严格的形变热处理以达到所需的最终显微组织。需控制的工艺过程包括,首先要考虑加工或再结晶条件,若已发生再结晶,则控制晶粒尺寸。在一定熔炼条件下,一种亚稳β合金铸锭的组织为,表面处的细等轴晶过渡到伸长的柱状晶,在铸锭心部则为大等轴晶。近来证明存在一种超转变线的"处理窗口"(Supra-Transus "processing window"),通过这个窗口可使合金得到最终细等轴β晶粒组织(Froes等,1985)。对合金化较低的亚稳β合金以及大变形量的材料来说,这种"处理窗口"相当宽。但对合金化程度高的合金及较小变形量的材料来说,则是非常狭窄的,因而在合金化程度较高的合金中控制β晶粒困难得多。图8-3用示意图表示了回复到一种低应变状态的机制(Froes等,1985)。大体上,在转变温度以下加工,随后加热通过转变线,有利于生成细小的β晶粒组织。

再结晶遵循典型的S形特征,它是温度及预先变形的函数。晶界迁移速率随退火时间延长而降低,证明为服从二级动力学的一种同时发生的回复过程。

晶粒长大遵循下列关系

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = At \tag{8-1}$$

式中,D为一定温度下退火t时间后的晶粒尺寸,D_0为$t=0$时表观上的起始晶粒尺寸,n及A均为常数。一般情况下,不论是否测定了回复及再结晶晶粒,起始晶粒尺寸及变形量不影响晶粒长大动力学。在这种情况下,在低变形程度(7%—12%)发生一种临界长大现象(Froes等,1985)。

α形貌

加工路线决定了β基体内的α形貌,这种形貌可能有非常明显的变化;α形貌反过来

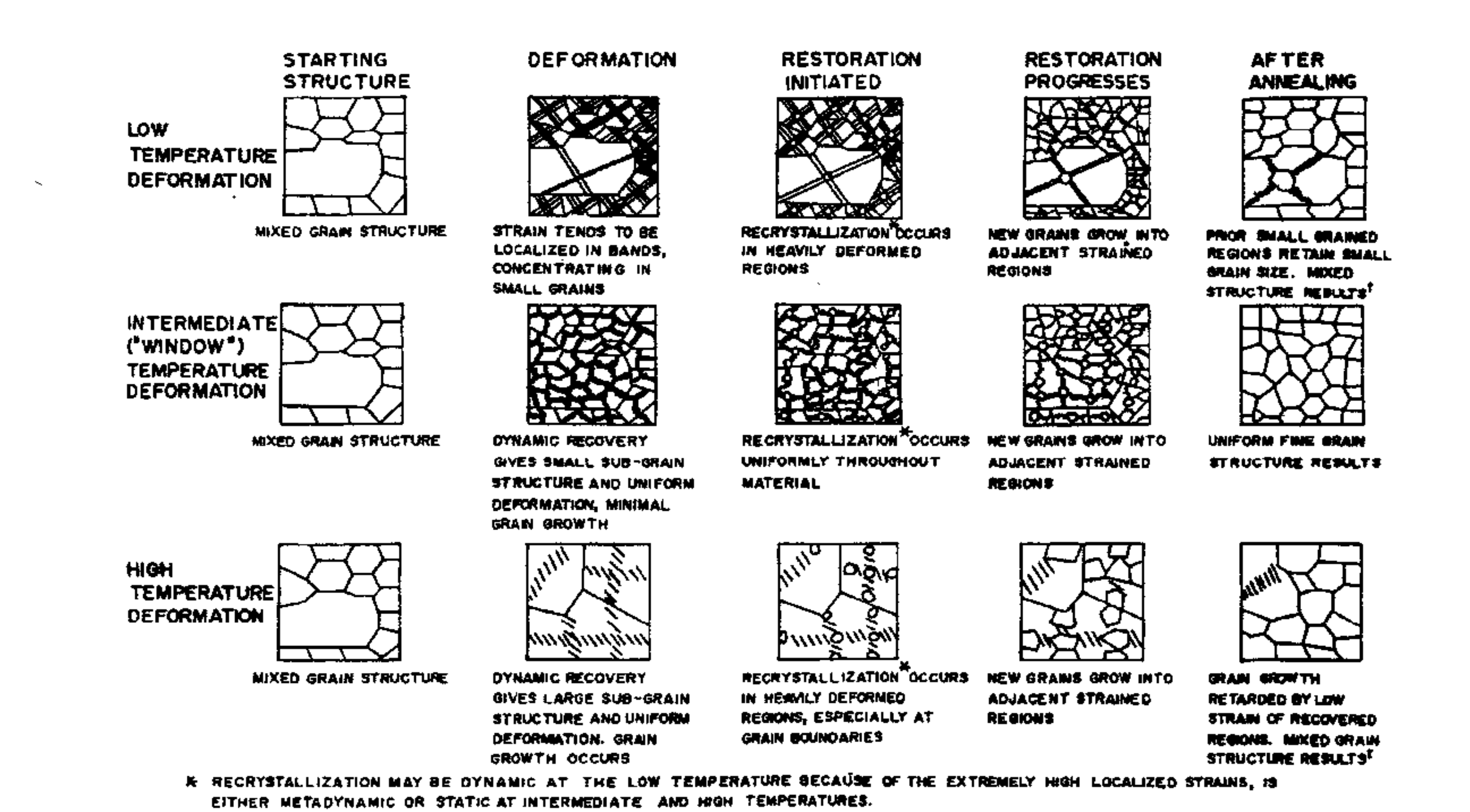


图 8-3 退火处理时减少钛晶粒内应变的回复过程(Froest 等,1985)

又强烈影响力学性能(Froes 等,1985)。两种可选择的基本工艺为:(1)β 加工,完全在 β 转变线以上进行或者在 β 转变线以下完成,但温度要高到足以使 α 相以非常细小的状态出现,(2)α-β 加工,在存在 α 相的 β 转变线以下进行。随后在低于 β 转变线约 175℃ 内退火产生初生 α 相,这种初生 α 相的分布状态与加工程序及退火温度有关。用 β 加工得到的材料,产生并维持了透镜状形貌的 α 相。而采用 α-β 加工的材料,在随后热处理时初生 α-β 成为球状(图 8-4)(Kear,1986;Joseph 和 Froes,1988)。

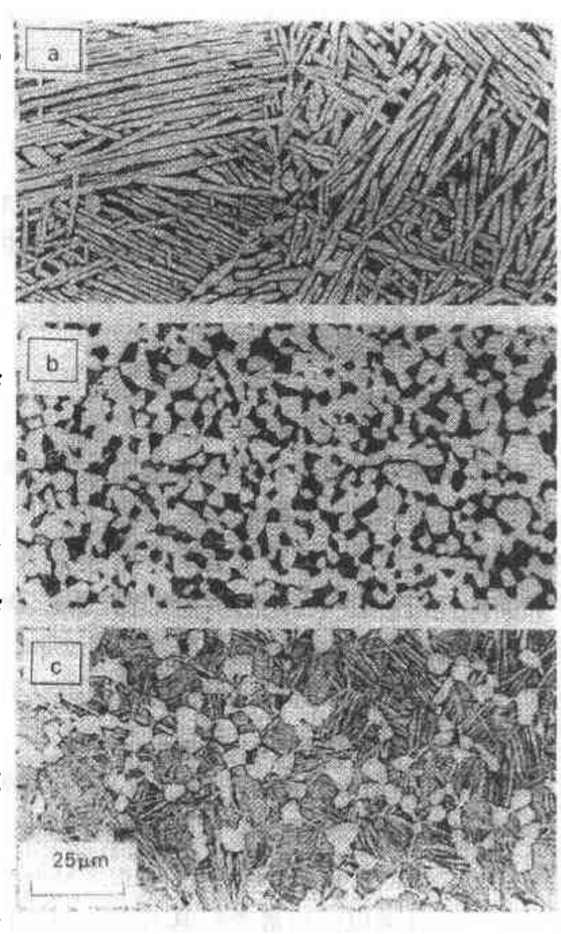


图 8-4 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 的显微组织:(a)β 加工随后 α-β 退火产生透镜状 α 形貌;(b) α-β 加工和 α-β 退火,等轴状 α 占优势;(c)α-β 加工随后双重退火:正好低于 β 转变线温度(与(b)比较,等轴 α 体积分数减少),及大大低于 β 转变线温度(在等轴区之间生成透镜状α)(Kear,1986;Joseph 和 Froes,1988)

α 形貌从透镜状改变为球状是 α 相预先变形的直接结果。α 相中的应变能使得 α 相再结晶并松弛到较低表面能的球形。形貌透镜状 α 转变为球形 α 与退火温度及时间以及 α 相已承受的加工量有关,轻微加工的 α 相比严重加工的 α 相保留了更多的透镜状组织。

· p. 411 ·

初生 α 相的形状实际上不影响强度,但强烈影响其他性能如断裂韧性及高温流动特性(尤其关系到蠕变、超塑成型及扩散连结)。高断裂韧性与 α 相具有高纵横比(即为透镜状)有关。在同一强度水平时,较低断裂韧性相当于 α 相具有低纵横比(即球状,见 8.2.4.1 节)。疲劳裂纹长大速率也有类似倾向。但发现具有球状显微组织的材料对超塑成形和扩散连结最为理想,而透镜状 α 相则有利于蠕变性能。球状 α 形貌的材料低周疲劳性能为最佳。

· p. 412 ·

在 β 合金中,形变热处理工艺不仅影响显微组织,而且也影响时效时亚稳 β 相的分解动力学。β 合金加工后增加的位错密度促使平衡 β 相广泛非均匀形核,因而可抑制脆性 ω 相的生成(Froes 等,1985)。

8.2.3 加工/生产

8.2.3.1 提取

金属钛的商业生产是建立在有焦炭或其它形式碳的条件下将金红石(TiO_2)氯化的基础上的,所包括的最重要化学反应是

$$TiO_2(S) + 2Cl_2(g) + 2C(s) \rightarrow TiCl_4(g) + 2CO(g) \quad (8\text{-}2)$$

所得到的 $TiCl_4$(“tickle”)用蒸馏法及化学处理提纯，随后用镁(Kroll process)或钠(Hunter process)还原成海绵钛。Kroll 工艺的基本反应为

$$2Mg(l) + TiCl_4(g) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l) \quad (8\text{-}3)$$

所得到的海绵钛再经真空蒸馏，用惰性气体吹刷或酸溶滤以降低残留的盐含量。已评估了许多取代海绵钛生产的工艺，包括电解、熔盐及等离子处理，但尚未有什么工艺达到了完全商业化状态(Froes 等，1985)。

• p. 413 •

8.2.3.2 铸锭

生产铸锭的钛可能用海绵钛或回收的残屑。不论何种情况，为控制铸锭成分必须满足严格的技术条件。现代熔炼技术可从海绵钛中清除掉挥发物质，因此不论用何种方法生产的海绵钛均能够生产出高质量的铸锭。但对苛刻的航空航天应用，尤其是在发动机中的应用来说，熔炼必须进行到实际上使各种缺陷得以消除。这种要求已导致一些熔炼技术的开发。与常规的真空电弧自耗电极法比较，所开发的技术增加了金属熔融状态的时间-温度范围(例如，电子束及等离子技术)(Froes 等，1985)。

钛屑再生是成本上合算的生产钛产品的一个重要方面。回收的物料包括切割的薄板、废弃的铸件、车屑及碎屑。1988 年，美国厂家几乎用了 1.8 万吨回收料。

铸锭生产的正常熔炼工艺是在真空电弧炉中两次熔炼。为保证所得产品均匀性好，必须用这种工艺。三次熔炼可使均匀性更好并可使显微组织中的富氧或富氮夹杂物降低到低水平。除自耗电弧熔炼外的其它工艺，有时用于非严格要求应用条件下的材料，作为铸锭的第一阶段熔炼工艺。

8.2.3.3 铸件

铸件是生产钛零件的一种好方法，因为这种技术可生产成本相当低的部件(Froes 等，1985)。将熔融钛在石墨或陶瓷模中凝固可得到基本上近净形状。通常，用“失腊”工艺制得的陶瓷模可生产大型的、相当完整的复杂形状铸件。由于力学性能提高，再加上尺寸增大以及成型能力增强已使钛铸件在发动机及航空构件方面的应用大大增加。过去 15 年来，钛铸件的销售量已增加两倍，达到大约每年 400 吨的水平。

8.2.3.4 粉末冶金

已对钛系的很多粉末冶金方法进行了评估，包括混合元素法(BE)、预合金化(PA)、快速凝固、机械合金化(MA)及气相沉积(VD)技术(Froes 等，1985；Froes 和 Eylon，1990a；Suryanarayana 等，1991；Froes 和 Suryanarayana，1993)。

采用压制-烧结技术，BE 法可由单元素和/或母合金添加剂制造低成本的零件。但由于此法带来的孔隙度(内在的盐类所造成)，通常萌生有关的性质，如 S/N(应力/达失效的周期数)疲劳常较铸造及变形产品为差。

• p. 414 •

PA 法至少可获得与铸锭产品等同的力学性能。但成本上的优点较期望值小，加上设

计工程师对 PM 的担心，因而很少应用。

粉末冶金/快速凝固(PM/RS)技术扩展了合金化程度，与用铸锭冶金(IM)技术比较，可能获得细得多的显微组织。这种大为增加的化学成分/显微组织“窗口”可使各种金属系提高物理及力学性能。

PM/RS 的一种替代方法是机械合金化(MA)。用该法时，粉粒由于严重加工而反复焊接和断裂，因而导致直接合金化。此技术使弥散相产生，固溶度扩展，新相生成以及显微组织细化。

直接从蒸汽制造合金，在显微组织开发方面甚至较 RS 或 MA 有更大的灵活性(Froes 等，1955；Ward-Close 和 Froes，1994)。已组建了一种半商业规模电子束气相沉积工艺来制造用铸锭法或者甚至快速凝固法都不能得到的合金。一个例子是制造低密度 Ti-Mg 合金。在低于钛熔点的温度下镁会蒸发，因而不可能用常规方法制造该系液态合金。

8.2.3.5 连结

粘结、硬钎焊、机械紧固及扩散结合所有这些方法均常用于并成功地用于连结钛及其合金(Froes 等，1985)。各种焊接方法，包括钨惰性气体(TIG)焊、电子束焊及等离子焊也非常成功地用于钛及其合金。在所有各类型焊接中，间隙杂质如氧及氮的污染必须最少以保持焊接件具有可用的延展性。因此，焊接必须在严格的环境控制下进行，以避免可能使焊接金属脆化的间隙杂质积累。

8.2.3.6 变形产品加工

本节讨论变形(铸锭)产品到加工产品的初步加工工艺。下节再涉及这些加工产品成形为最终零件。加工产品包括坯段、棒材、板材、薄板、条带材 、箔材、挤压制品、管材及线材。除了截面尺寸减缩以及形状改变外，初加工的另一目的是控制(一般为细化)显微组织以优化最后的综合力学性能(Froes 等，1985；ASM Hdb.，1990)。一般说来，在加工进行时，加工温度降低，而 β 转变线温度——低于此温度，存在 α 相——是控制显微组织的临界温度。在许多情况下，钛在加工钢的同样设备上加工，但加有适当的辅助设备。

与钛合金加工有关的其它值得关注的问题有高温下钛的高度反应性和应变速率敏感性；尤其对 β 合金来说，当应变速率减小时，强度降低。

在由铸锭生产坯段时，加工温度开始在 β 转变线温度以上，在过程进行中逐渐降温。但在某些场合下，要在远高于 β 转变线温度进行再结晶处理以减小 β 晶粒尺寸。晶界 α 相消失及晶内 α 相细化则必须在 β 转变线温度以下加工。

• p. 415 •

棒材、板材、薄板及箔材按相当常规的方法生产。虽然亚稳 β 合金有非常高的延展性，可用冷轧来进行条带和箔材的精加工，但加工通常在高温完成。

锻造是制造钛合金零件非常普通的方法，它可控制形状及显微组织因而控制力学性能。钛合金锻造通常较铝合金及合金钢困难得多，尤其是希望加工温度在 β 转变线以下时更如此。

钛挤压件、管材及线材也用常规法生产，涉及到显微组织的控制则有与上述产品同样的附加条件。

8.2.3.7 变形产品成形

为了最后应用，加工产品需成形为所需形状，而涉及显微组织的控制，也要求如上节所述的那样予以关切。变形产品成形的方法包括等温/热锻造、金属薄板成形及超塑成形/扩散结合。

等温及热锻是特殊的锻造工艺。在执行时，模温接近金属温度，即较常规锻造高很多。这样就降低了冷却效应，并可接近于净形生产。应变速率大大低于正常锻造，有利于近净成形能力。具有低 β 转变线温度的亚稳 β 合金特别可采用等温锻造工艺。

金属薄板成形可在热态下进行，在这种条件下常可采用较大的更精确的变形量；或者在冷态下进行使成本降低。钛合金热成形在595—815℃范围进行以提高成形能力并减少反弹。成形能力随温度升高而增高，但在更高的温度下，污染成为一个问题，有时必须惰性气氛或涂层。β 合金较 α-β 合金易于冷成形。钛合金具有高程度反弹，常常需在冷成形后热整形以减小内应力并恢复压缩屈服强度。

超塑成形/扩散结合是利用细晶材料在非常慢的应变速率（0.0001—0.01s^{-1}）时可极大量变形的这一特征。超塑成形（SPF）是板材持续非常大量变形而无不稳定变形（拉伸缩颈）的能力；例如，细晶（<10μm）Ti-6Al-4V 在927℃拉伸时可变形量>1000%。扩散结合（DB）是一种固态连结工艺，在过程中，压力和温度的综合作用可得到牢固冶金结合的产品。超塑成形常以气压方式驱动，目前常作为商业金属板材为降低成本和制造复杂形状制件的成型工艺。SPF/DB结合的工艺少见应用，主要是因为检查结合区的完整性问题。

8.2.3.8 机械加工

· p.416 ·

本章前面的一些节，讨论了一些降低钛零件成本的途径，特别是近净成形方法。然而，大部分钛零件还是按照有大量机械加工的常规方法生产（Froes 等，1985）。因此，广泛评价了钛及其合金的机械加工并已规范了不同类型机械加工的定型程序，包括车削、端铣、钻孔、扩孔、攻丝、锯切及磨削。

在许多场合，从加工产品如锻件、板材和棒材生产复杂的零件要求大量机械加工，即买进量与使用量的高比值（a high buy-to-fly ratio）。钛的化学性活泼，使工具与切屑有焊合倾向，因而过早失效。其它问题有钛的低热导率，这对工具寿命不利，并且易使钛表面受损。后一现象尤应予以关注，因为表面完整性强烈影响与裂纹萌生有关连的性质如疲劳。

非合金钛的机械加工类似于$\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$硬的奥氏体不锈钢。钛需要高质量的锐利工具、高生产率的硬质合金和更难加工时用的高速工具钢。大进刀量及合适的切削液，再配以慢速可使钛有好的机械加工性能。在高速切削时，推荐的切削液为油-水乳浊液和水溶石腊；而在低速切削时，为低粘度的硫化油和氯化油。在所有情况下，切削液应在切削后清除，尤其是在热处理之前，以避免因用氯化油带来的潜在应力腐蚀破裂问题。

8.2.3.9 金属基复合材料

有机基复合材料所表现出的成功，促进了同时开发包括金属基复合材料（MMCs）在内的工程金属。

用混合元素法加上粒状陶瓷（TiC 或 TiB_2）或金属间化合物（TiAl）作为增强剂来制造所谓 Cerme Ti 类型的钛合金基复合材料（Froes 和 Suryanarayana，1993）。这些复合材料具有最小的颗粒/基体间反应，基本上与在基体内的致密、均匀弥散的质点保持 100%的完整性。Cerme Ti 材料的例子示于图 8-5。

用一种新发明的方法（XD）制造原位、不连续的钛基复合材料，已使以金属间相 γ 为基的合金获得了令人满意的综合性能（Christodoulou 和 Brupbaker，1990），但至今尚未应用。

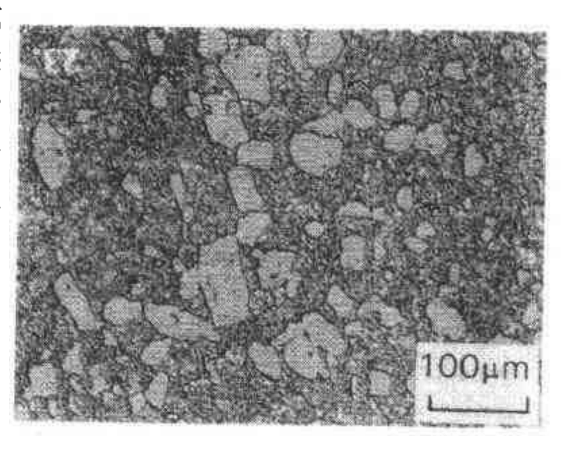


图 8-5　Cerme Ti 材料，TiC 增强颗粒的显微组织（承 Dynamet Technology，Inc. 同意）

· p. 417 ·

用连续陶瓷增强的复合材料提高端际钛合金如 Ti-6Al-4V 的强度和模量（Maekay 等，1992；Upadhyaya 等，1994）。但纤维与基体间反应区的控制、横向性能较差和成本仍然是主要关注的问题。新发明的制造技术如等离子喷射沉积及电子束气相沉积可能有助于控制成本。而由各向异性的聚合物复合材料所获得的设计知识应能应用于工程金属复合材料结构。

在发动机及飞机构架中取代重得多的超合金有减重的潜力，因而在 α_2 及 γ MMCs 方面进行了大量工作（Froes，1991）。近来，富铌的各种 Ti_3Al-Nb，即所谓"正交"合金（22—27at%Nb）作为基体材料已日益引起重视（Froes 等，1992；Froes，1994）。

8.2.4　力学性能

8.2.4.1　铸造及变形的端际合金

钛合金的力学性能不但取决于其化学成分，而且也受它们显微组织的强烈影响，而后者又取决于工艺条件。表 8-3 概括了选定的铸造及变形端际钛合金的抗拉伸性能（Polmear，1989）。

· p. 418 ·

在 8.2.2.5 节中讨论了 α 形貌的影响。在那一节中指出，透镜状有利于获得高断裂韧性（K_{Ic}），而球状形貌使延展性优化。表 8-4 及表 8-5（ASM，1990）中表示了 α 形貌及断面尺寸对抗拉性能和断裂韧性的影响，并在图 8-6 中加以说明。当强度增加时，断裂韧性降低，反之则反。化学成分（尤其是间隙杂质含量，如 O_2）影响断裂韧性，高 K_{Ic}值与低 O_2 值有关，织构可能也有影响。

钛合金的疲劳行为可分为 S/N 疲劳和疲劳裂纹长大速率（FCGR 或 da/dN 与 $\triangle K$ 的关系，此处 a 为裂纹长度，N 是周期数）。在 S/N 疲劳范围内，还可进一步细分为低周疲劳（LCF）和高周疲劳（HCF）。对 LCF，失效发生在 10^4 周次或小于此数，而对 HCF，失效发生在 10^4 周次以上。

表 8-3 所选择的变形钛合金成分，相对密度及典型的室温抗拉性能

牌 号	Al	Sn	Zr	Mo	V	Si	其它	相对密度	处理条件[a,b]	0.2%屈服应力 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)
α合金												
CPTi99.5%IMI115,Ti-35A							0	4.51	675℃退火	170	240	25
CPTi99.0%IMI155,Ti-75A							0.	4.51	675℃退火	480	550	15
IMI260							0.2Pd	4.51	675℃退火	315	425	25
IMI317	5	2.5						4.46	900℃退火	800	860	15
IMI230							2.5Cu	4.56	ST(α)400℃及475℃双重时效	630	790	24
近α合金												
8-1-1	8			1	1			4.37	780℃退火	980	1060	15
IMI679	2.25	11	5	1		0.25		4.82	ST(α+β)500℃时效	990	1100	15
IMI685	6		5	0.5		0.25		4.49	ST(β)550℃时效	900	1020	12
6-2-4-2S	6	2	4	2		0.2		4.54	ST(α+β)590℃时效	960	1030	15
Ti-11	6	2	1.5	1		0.1	0.35Bi	4.45	ST(β)700℃时效	850	940	15
IMI829	5.5	3.5	3	0.3		0.3	1Nb	4.61	ST(β)625℃时效	860	960	15
α-β合金												
IMI318,6-4	6				4			4.46	700℃退火	925	990	14
									ST(α+β)500℃时效	1100	1170	10
IMI550	4	2		4		0.5		4.60	ST(α+β)500℃时效	1000	1100	14
IMI680	2.25	11		4		0.2		4.86	ST(α+β)500℃时效	1190	1310	15
6-6-2	6	2		6			0.7(Fe,Cu)	4.54	ST(α+β) 550℃时效	1170	1275	10
6-2-4-6	6	2	4	6				4.68	ST(β) 590℃退火	1170	1270	10
IMI551	4	4		4		0.5		4.62	ST(α+β) 500℃时效	1200	1310	13
Ti-8Mn							8Mn	4.72	700℃退火	860	945	15
β合金												
13-11-3	3				13		11Cr	4.87	ST(β) 480℃时效	1200	1280	8
βIII		4.5	6	11.5				5.07	ST(β)480℃及600℃双重时效	1315	1390	10
8-8-2-3	3			8	8		2Fe	4.85		1240	1310	8
Transage129	2	2	11		11			4.81	ST(β)580℃时效	1280	1400	6
βC	3		4	4	8		6Cr	4.82	ST(β) 540℃时效	1130	1225	10
10-2-3	3				10		2Fe	4.65	ST(β) 580℃时效	1250	1320	8

a. ST(α)、ST(α+β)、ST(β)分别表示在α、α+β及β相区固溶处理

b. 退火处理通常表示较时效处理时间更短.

不同用途采用不同的确定 LCF 的技术，即按控制应变或控制负荷的实验来确定 LCF（表 8-6 及图 8-7）（Donachie，1988）。缺口浓度（K_t）及整个表面的状态可能强烈影响 LCF。图 8-8 表示相当柔和的表面修整的有利影响（Donachie，1988）。表面更剧烈的加工可能生成裂纹并恶化 LCF 性能。图 8-9 表示 K_t 及裂纹传播对在 205℃预先加载的 Ti-6Al-4V LCF 寿命的影响（Donachie，1988）。

表 8-4　各种钛合金属屈服强度和平面应变断裂韧性

合金	α形貌或加工方法	屈服强度（MPa）	平面应变断裂韧性（K_{IC}）（MPa $\sqrt{m}$）
Ti-6Al-4V	等轴的	910	44—66
	变态了的	875	88—110
	α-β 轧制＋轧制余热退火[a]	1095	·32
Ti-6Al-6V-2Sn	等轴的	1085	33—55
	变态了的	980	55—77
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	等轴的	1155	22—33
	变态了的	1120	33—55
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo forging	α＋β 锻造，固溶处理及时效	903	81
	β 锻造，固溶处理及时效	895	84
Ti-17	α—β 加工	1035—1170	33 ·50
	β 加工	1035—1170	53—88

a. 标准含氧量（～0.20 wt%）。

表 8-5　固溶处理及时效后的钛合金抗拉强度与尺寸关系

合金	方棒，断面尺寸的抗拉强度（MPa）					
	13mm	25mm	50mm	75mm	100mm	150mm
Ti-6Al-4V	1105	1070	1000	930	—	—
Ti-6Al-6V-2Sn(Cu＋Fe)	1205	1205	1070	1035	—	—
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	1170	1170	1170	1140	1105	—
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr(Ti-17)	1170	1170	1170	1105	1105	1105
Ti-10V-2Fe-3Al	1240	1240	1240	1240	1170	1170
Ti-13V-11Cr-3Al	1310	1310	1310	1310	1310	1310
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn(βⅢ)	1310	1310	1310	1310	1310	—
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo(β C)	1310	1310	1240	1240	1170	1170

表 8-6　Ti-6242S 合金在 480℃应变控制低周疲劳寿命

试验频率（周/min）	总应变范围（%）	达失效的周次	
		针状结构	等轴 α 结构
0.4	1.2	1 196	10 500[a]
10	1.2	3 715	31 000[a]
0.4	2.5	273	722
10	2.5	353	1 166

[a]失效.



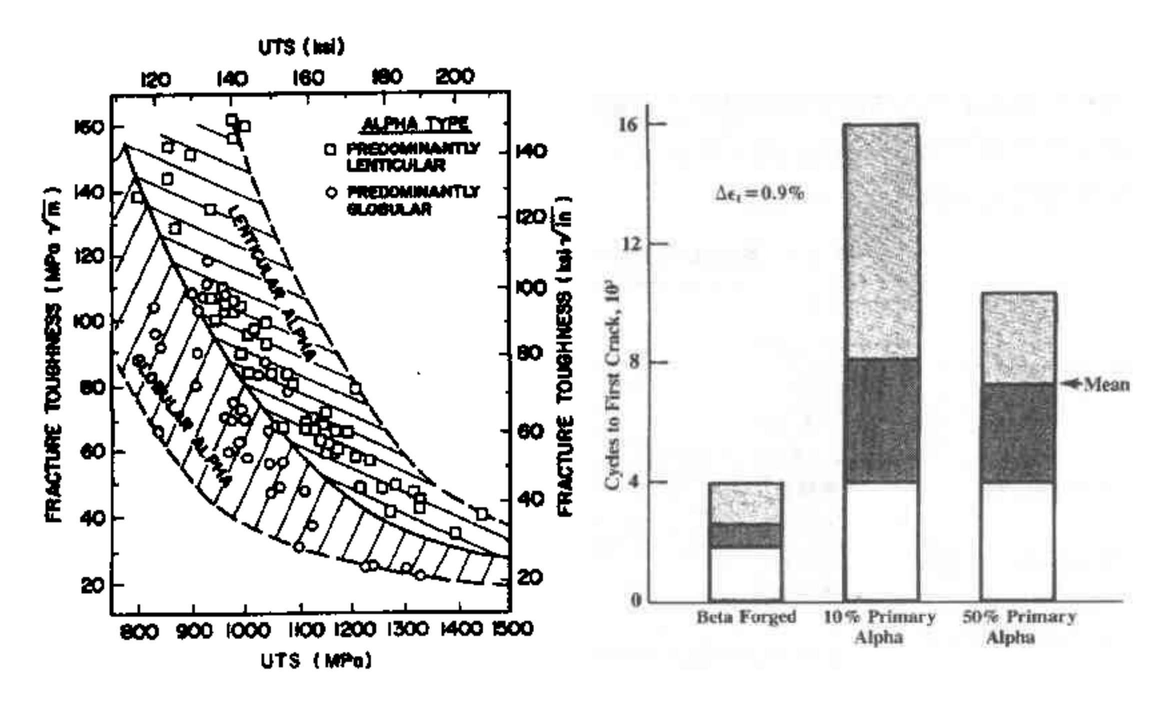


图 8-6　Corona 5(Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr)合金断裂韧性与极限抗拉强度(UTS)间的关系。当强度值一定时，透镜状 α 较球状形貌 α 有更高的断裂韧性(Froes 等，1985)

图 8-7　不同组织的 Ti-6Al-4V 合金的低周疲劳(LCF)寿命(Donachie，1988)

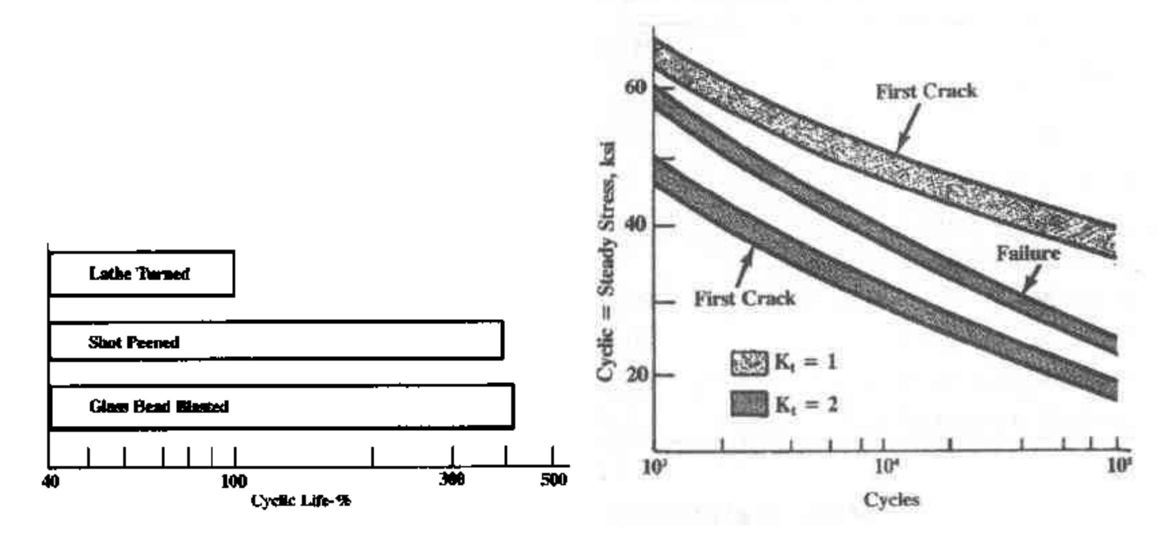


图 8-8　表面状态对 Ti-6Al-4V 在 21℃时 LCF 寿命的影响(Donachie，1988)

图 8-9　Ti-6Al-4V 在 204℃时 LCF 寿命强度，表面 K_t(切口浓度)及裂纹扩展速率的影响(Donachie，1988)

• p. 419 •

表面条件也强烈影响 HCF(图 8-10)(Donachie，1988)。疲劳耐久极限至少达 315 C时仍相当平缓(图 8-11)(Donachie，1988)，显然，钛优于钢。

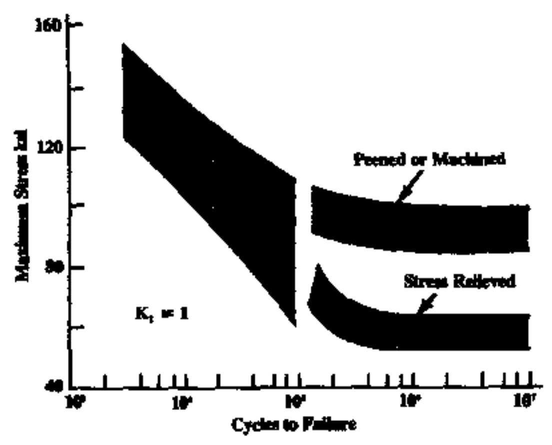


图 8-10　表面完工处理对 LCF 的影响(Donachie,1988)

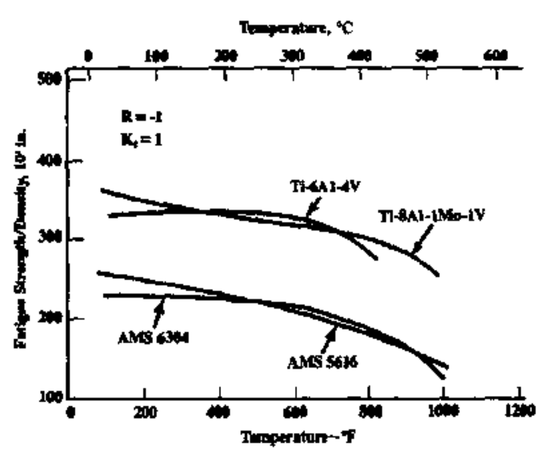


图 8-11　在 5×10^{5} 周次的高周疲劳(HCF),表示钛优于钢(10^{3}in≃25m).
R:最小与最大应力比值(Donachie,1988)

· p. 420 ·

FCGR 性质通常与断裂韧性相应,但这是有条件的,因为严重的腐蚀环境(如 3.5% NaCl 溶液)对 FCGR 可产生达一个数量级的不利影响。图 8-12 为表示 Ti-6Al-4V 合金显微组织对 FCGR 强烈影响之一例(Donachie,1988);证明 β 退火状态明显优于利用余热(mill)退火的材料。

α 及近 α 合金通常表现出更好的高温性能(图 8-13)(ASM,1990)。在图 8-14 中清楚地说明了为什么这些合金在先进的喷气发动机中已取代钢的原因(ASM,1990);钛合金现在用到大约 600℃,通常为提高蠕变性能,这些合金含有硅(图 8-15 及图 8-16)(ASM,1990)。

· p. 421 ·

钛合金具有优良的低温性能。α 合金 Ti-5Al-2.5Sn 及 α-β 合金 Ti-6Al-4V 在低温有着广泛的应用。

多年来,已开发了许多 β 合金,当前的工作多集中在表 8-7 所示的合金上。这些合金较 α-β 合金如 Ti-6Al-4V 常有更高的强度-韧性组合(Boyer 和 Hall 1993)。

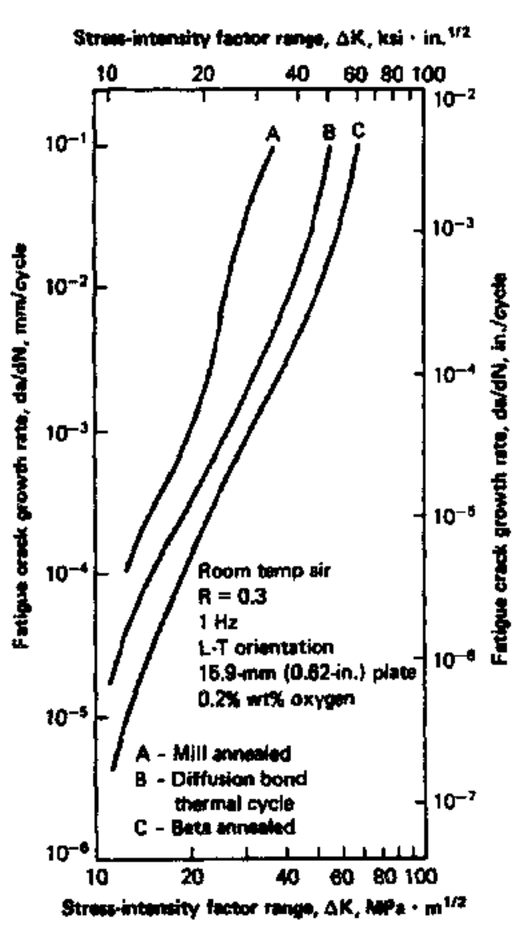


图 8-12　显微组织对 Ti-6Al-4V 合金疲劳裂纹长大速率(FCGR)的影响(Donachie,1988)

8.2.4.2　金属间相合金

本书 11 章 Sauthoff 详细讨论了金属间相。因此这里只简单叙述。着重在表明可如何调整化学成份及工艺/显微组织来控制力学性能。

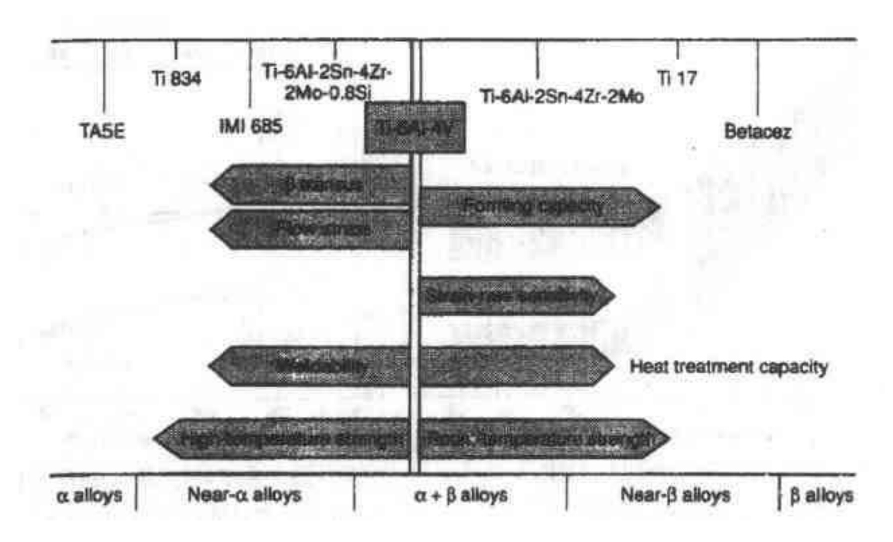


图 8-13　三种端际钛合金的主要特性(ASM,1990)

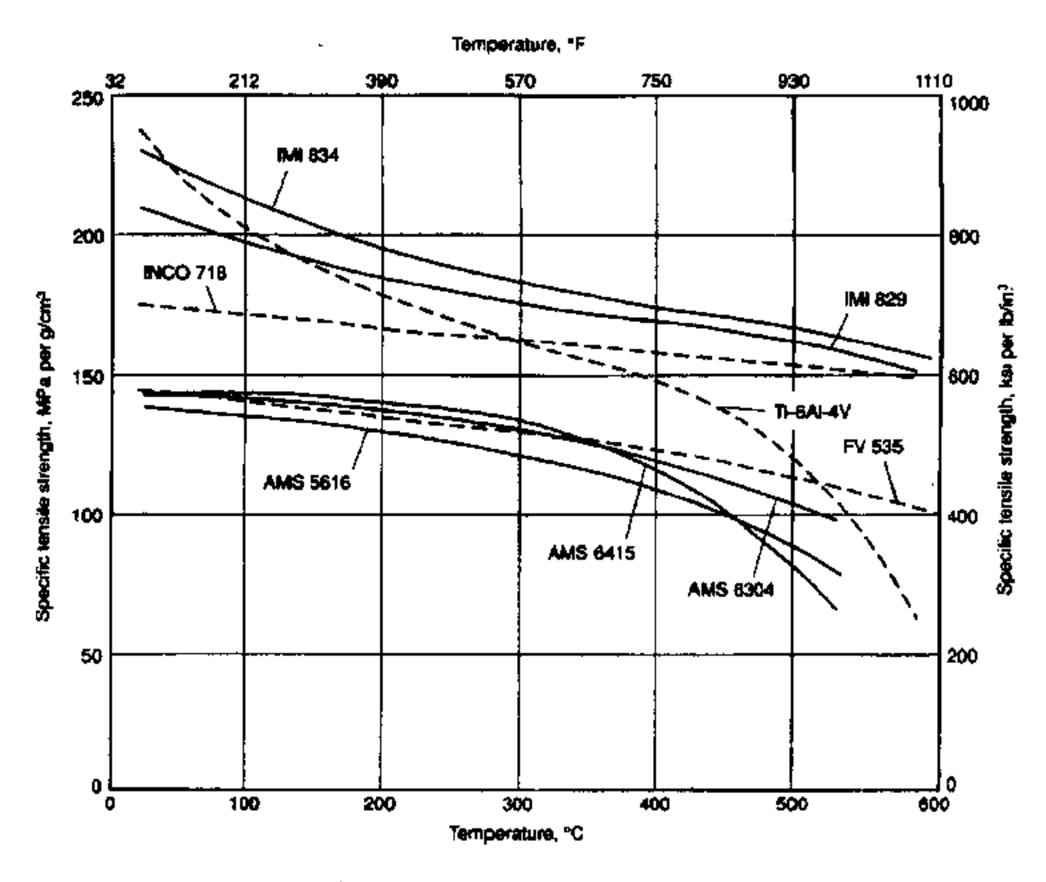


图 8-14　各种钛合金的比强度(强度/密度)与曾在燃气涡轮发动机中用过的钢比较(ASM,1990)

• p. 422 •

表 8-8(Froes 等,1991,1992;Froes,1994)表示 $Ti_3Al(\alpha_2)$ 型钛铝化合物的力学性能。控制显微组织以调整力学性能的一个好例子是用特殊工艺得到理想数量等轴初生 α_2 相,达到了非常高的室温延展性。

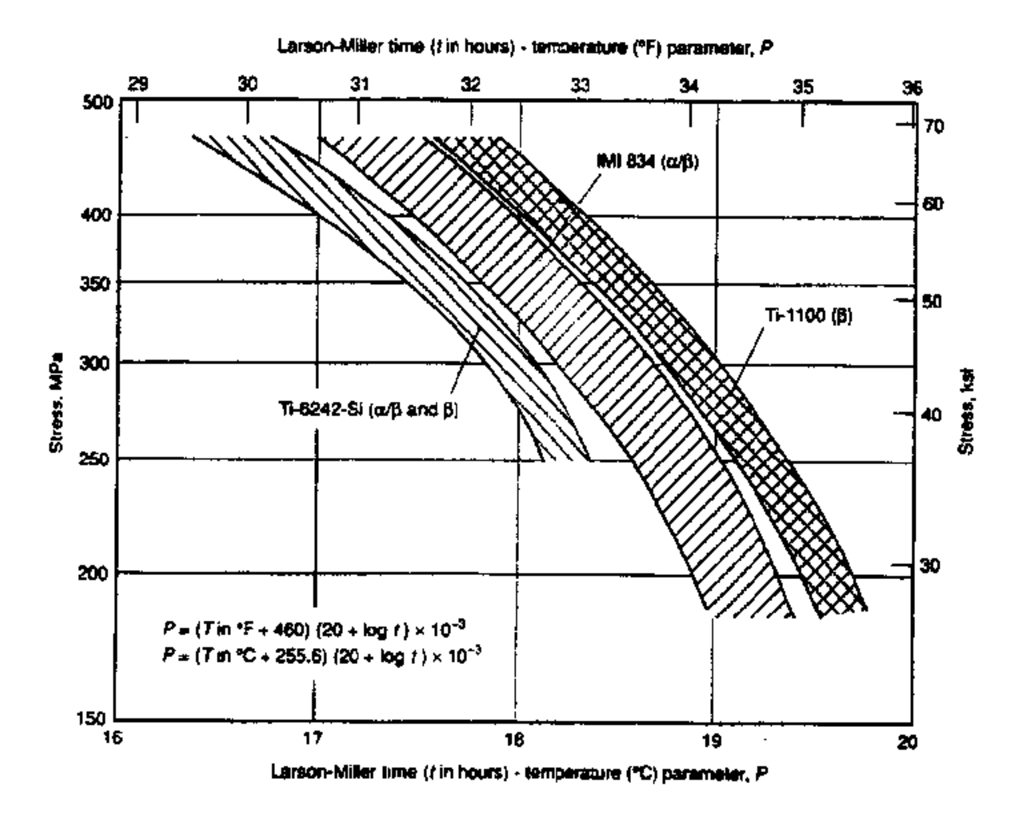


图 8-15　三种高温钛合金的蠕变行为；为提高性能所有三种钛合金含 Si。这些合金采用 α-β 加工或 β 加工(ASM,1990)

表 8-7　典型 β 钛合金成分

合金	成分									
	Al	Sn	Zr	V	Fe	Mo	Cr	Nb	Si	Ti
10-2-3	2	—	—	10	3	—	—	—	—	bal.[a]
15-3	3	3	—	15	—	—	3	—	—	bal.
β_c	3	4	—	8	—	4	6	—	—	bal.
β21S	3	—	—	—	—	15	—	2.6	0.2	bal.
βⅢ	—	4.5	6	—	—	11.5	—	—	—	bal.

a. bal. =其余.

表 8-8　Ti_3Al 型钛铝化物的典型性能[a]

合金	UTS(MPa)	YS(MPa)	伸长率(%)	K_{IC}(MPa $\sqrt{m}$)	蠕变断裂[b]
Ti-25Al	538	538	0.3	—	—
Ti-24Al-11Nb	824	787	0.7	—	44.7
Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo	1042	825	2.2	13.5	360
Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo	—	—	26.0[c]	—	—
Ti-24.5Al-17Nb	1010	952	5.8	28.3	62
	940	705	10.0	—	—
Ti-25Al-17Nb-1Mo	1133	989	3.4	20.9	476
Ti-15Al-22.5Nb	963	860	6.7	42.3	0.9

a. 成分以 at%表示；b. 在 650℃/38 MPa 条件下小时数；c. 特别处理过的

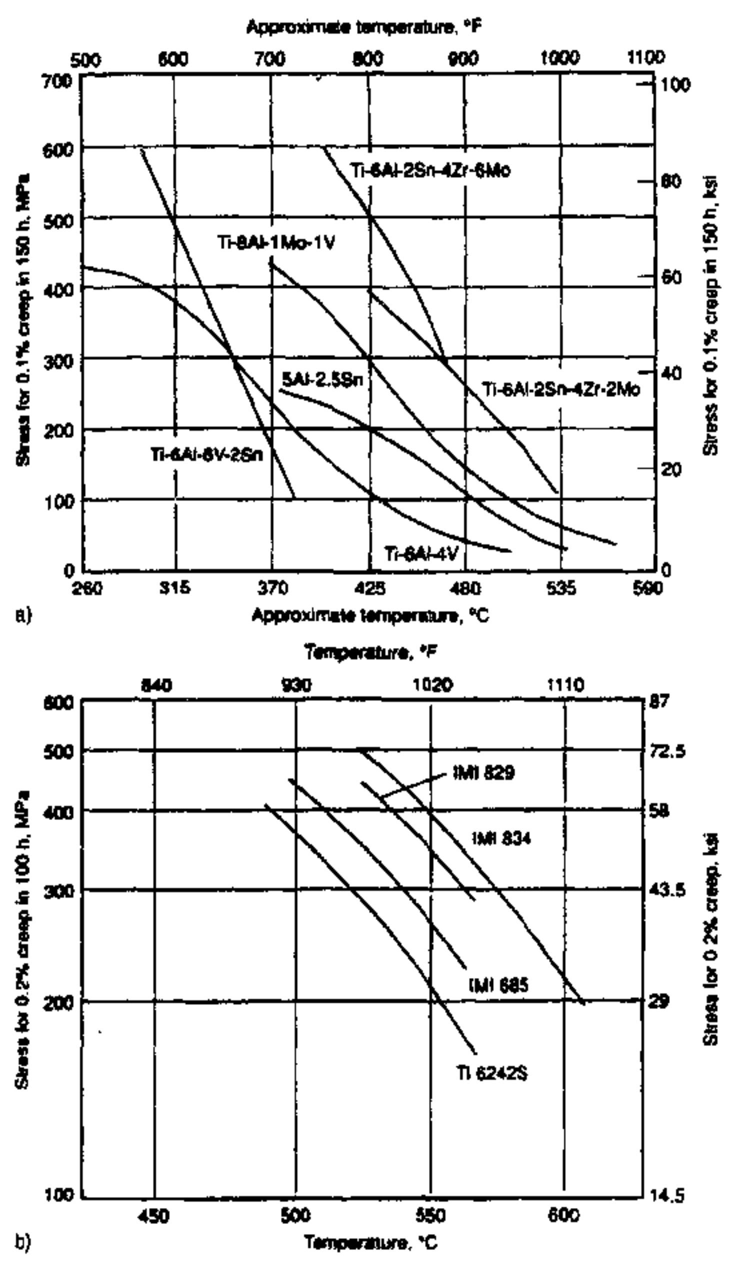


图 8-16　各种钛合金蠕变强度比较(ASM,1990)

表 8-9　Ti-46.5Al-2.5V-1Cr TiAl 型钛铝化物的显微组织及力学性能

	FL	NL	DM	NG
YS(MPa)	360	430	440—450	387
UTS(MPa)	400	480	505—538	468
伸长率(%)	0.5	2.3	3.3—4.8	1.7
K_{IC}(MPa$\sqrt{m}$)	21	17	12	12

a. 成分以 at%表示.

FL,完全层片状;NL,近层片状;DM,双重组织;NG,近 γ.

近来,控制 TiAl(γ)合金的显微组织,特别是处于两相 $\gamma+\alpha_2$ 相区的合金,已获得使人感兴趣的综合力学性能,例如 Ti-46.5Al-2.5V-1Cr 合金几乎具有 5%的室温延展性。透镜状显微组织会有高韧性/低延展性,而对于双重显微组织,这些性质则具有相反的特征(图 8-17 及表 8-9)(Fores 等,1991,1992)。

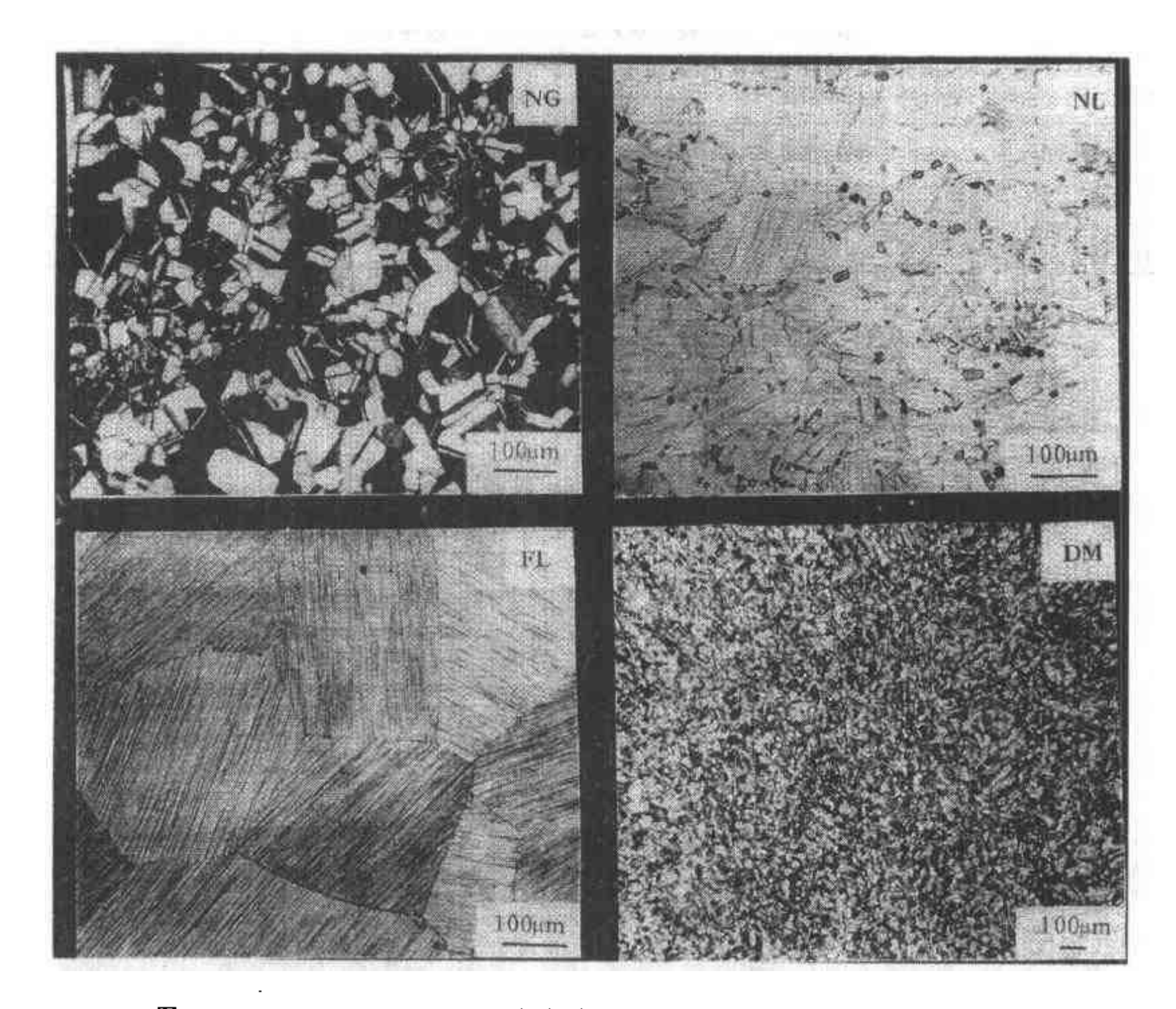


图 8-17 Ti-47.5Al-2.5V-1Cr(?)的各种显微组织,见表 8-9(Froes 等,1991,1992)

· p.423 ·

8.2.4.3 铸造合金

· p.424 ·

因为铸造合金直接从熔融态"近净"成形,因而它们继承的显微组织无法用铸造及变形(铸锭)材料中采用的形变热处理工艺来改变(Froes 等,1985)。此外,在铸件中会产生大量缺陷如孔洞,这类缺陷损害力学性能。

· p.425 ·

以 Ti-6Al-4V 合金为例的铸造产品显微组织由大晶粒 β、广延的晶界 α 相和伸长的晶内 α 相组成。后者可能以相似排列的各片组成领域或以魏氏组织形貌出现。因此有些性能如强度、断裂韧性、疲劳裂纹长大速率及蠕变性能处于相当高水平(表 8-10)(Donachie,1988),但延展性及 S/N 疲劳较铸造及变形产品要低(图 8-18)(Froes 等,1985)。采用新发明的热处理或用氢作为暂时合金元素(热化学处理 TCP)以细化显微组织可提高延展性及 S/N 疲劳(图 8-19)(Froes 等,1990b)。Ti-6Al-4V 合金的高周疲劳可用热等静压(HIP'ing)来提高(Froes 和 Hebeisen,1994)。

表 8-10 几种铸造钛合金的典型室温抗拉性能

合金	处理条件	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	伸长率 (%)	断面缩减率 (%)
工业纯钛	铸态或退火	550	450	17	32
Ti-6Al-4V	铸态或退火	1035	890	10	19
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	双重退火	1035	895	8	16
Ti-5Al-2.5Sn-ELI	退火	805	745	11	—

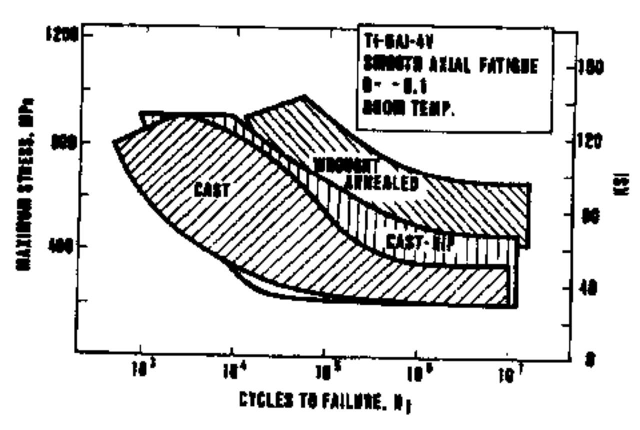


图 8-18 Ti-6Al-4V 合金光滑样室温轴向疲劳与最大周期应力的关系，数据带分别为铸造、铸造加热等静压以及退火的变形(铸锭)材料(Froes 等，1985)

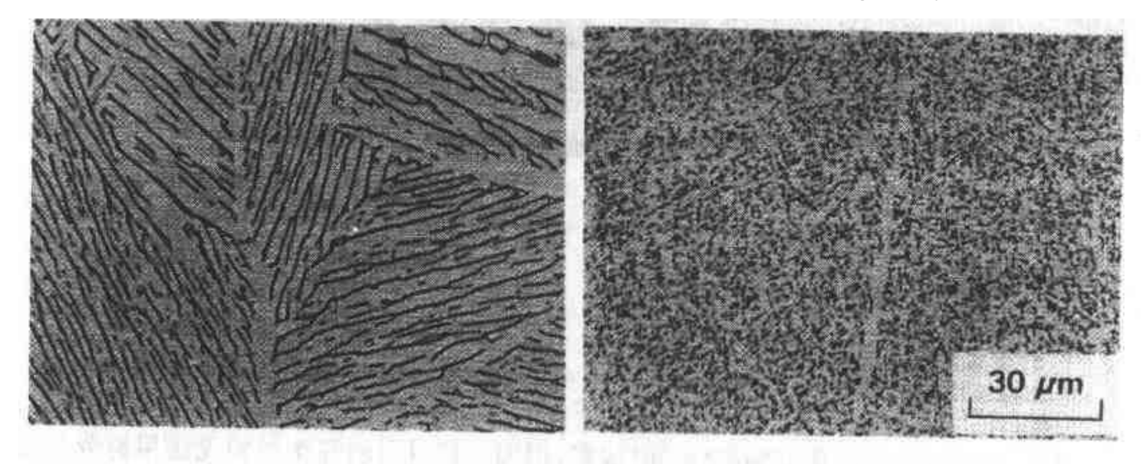


图 8-19 铸造 Ti-6Al-4V 显微组织(左边)用形变热处理技术细化(右边)
(Froes 和 Eylon，1990b；Froes 和 Suryanarayana，1993)

除常规 Ti-6Al-4V 以外的钛合金，也可能进行铸造，例如 Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo 合金(38-6-44 或 β-C)。该合金有极好的抗拉性能及好的疲劳性能，其疲劳极限超过代表 Ti-6Al-4V合金平均值的 85%(Froes 等，1985)。

• p. 426 •

8.2.4.4 粉末冶金合金

混合元素法(BE)产品的抗拉性能满足标准变形产品性能规范的最小值(表 8-11)。但残留有盐类(由提取过程带来的，见 8.2.3.1 节)，因而会有孔隙，疲劳性能低于变形产品。

可采用针对铸造产品的类似方法，即采用新颖的热处理或 TCP 来加以提高。以提高成本为代价，采用更高价格的无盐海绵钛或新近用钙法制得的氢化物粉末也可改善性能(Hoxson，1993)。

表 8-11 混合元素法 Ti-6Al-4V 压实体的典型抗拉性能与加工-退火产品比较

材料	0.2%YS (MPa)	UTS (MPa)	伸长率 (%)	断面缩成率 (%)
冷等静压及 HIP(CHIP)	827	917	13	26
压制和烧结(无 HIP)	868	945	15	25
加工余热退火	923	978	16	44
典型的最低性能 (MIL-T-9047)	827	896	10	25

• p. 427 •

预合金化(PA)材料的抗拉性能及断裂韧性至少与变形产品处于同一水平(表 8-12)(Froes 等，1990a；Froes 和 Suryanarayana，1993)。若十分注意防止粉末污染，则 S/N 疲劳性能也至少有铸锭的水平。与 BE 产品一样，用新颖的热处理或 TCP 可使 S/N 疲劳进一步得到改善。

含稀土添加剂的快速凝固(RS)钛合金在蠕变性能方面有所改善(图 8-20)(Suryanarayana 等，1991；Froes 和 Suryanarayana，1993)，但未见商业应用。RS 方法也可应用于生产高强度合金，如常有偏析倾向的 Ti-1Al-8V-5Fe(表 8-13)(Suryanarayana 等，1992)。RS 用于金属间化合物未见什么优越性，但近净成形工艺可能对非常难以制造的 γ 合金提供了有利条件。

表 8-12 预合金粉末压实体 Ti-6Al-4V 的性能

0.2%YS (MPa)	UTS (MPa)	伸长率 (%)	断面收缩率 (%)	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)
930	992	15	33	77

表 8-13 Ti-1Al-8V-5Fe 高强合金的抗拉数据

合金	抗拉性能		
	YS (MPa)	UTS (MPa)	伸长率 (%)
Ti-1Al-8V-5Fe	1390	1480	8
常规的 Ti-6Al-4V	895	965	14

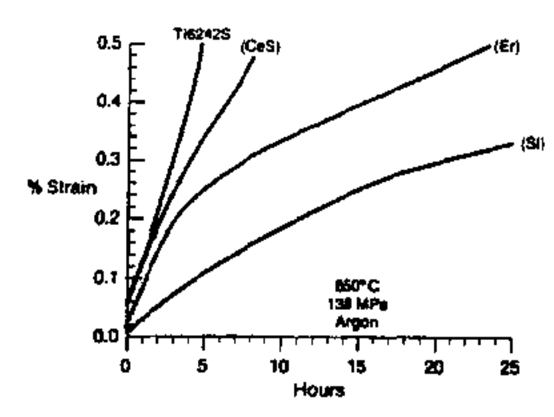


图 8-20 快速凝固的(RS)弥散强化合金的蠕变性能(650℃，140MPa)与一种常规变形合金比较，基本 RS 合金是 Ti-13.5Sn-3Al-1Nb-2.5Zr-0.2Mo(Suryanarayana 等，1991；Froes 和 Suryanarayana，1993)

• p. 428 •

用机械合金化(MA)开发钛合金尚处于非常早期阶段，实际上尚未获得力学性能(Froes 和 Suryanarayana，1993)。但早期迹象指出有可能改善第二相质点的弥散性并提高综合的强度和延展性，后种情况产生于晶粒非常细的纳米结构材料中。

8.2.4.5 焊接的零件

焊接通常提高强度和硬度，但降低延展性(Froes 等，1985)。除非材料将在强还原气氛中有高应力的状态下使用，否则焊接 1，2 和 3 级非合金钛不需要焊后热处理(Donachie，1988)。α 合金和合金化较低的 α-β 合金如 Ti-6Al-4V 的焊接相当容易完成。但 β 相更多的 α-β 合金如 Ti-6Al-6V-2Sn 的焊接则由于很少或无塑性应变，因而有高的开裂倾向。采用从高退火温度缓慢冷却的焊后热处理可改善焊接延展性。富 β 稳定化元素的合金能焊接，这种焊接有好的延展性。但焊接金属的时效动力学可能与母体金属明显不同。

金属间化合物 Ti_3Al 及 TiAl 难焊接，因为它们固有的延展性低，并且在焊接区会产生不利的显微组织。用 EB 技术向焊接区输入一定能量可调节热输入并消除熔化区中的固态裂纹(Froes 和 Baeslack，1993)。

8.2.4.6 机械加工的零件

切削加工和磨加工时，钛合金表面可能受损，而这种损坏可能降低疲劳强度及应力腐蚀抗力(Froes 等，1985)。表面浅层压应力可提高疲劳性能。

8.2.4.7 金属基复合材料

各种牌号的 Cerme Ti 较单体钛合金有更高的高温强度、更高的硬度以及更高的模量，但保留了与脆性陶瓷相反的金属断裂韧性和机械加工能力(虽更困难)(Froes 和 Suryanarayana，1993)。

表 8-14 钛金属基复合材料的力学性能

合金系	UTS (MPa) L[a]	UTS (MPa) T[b]	E (GPa) L[a]
Ti-6Al-4V	890	890	120
SCS-6(SiC)/Ti-6Al-4V	1455	340	240

a. 纵向；b. T：横向.

表 8-14 表示用连续 SiC 纤维增强的 Ti-6Al-4V 的力学性能(Smith 和 Froes，1984；Froes 等，1985)。与常规超合金比较，α_2 型钛铝化物/SiC 复合材料的比强有很大提高，用增强的钛铝化物环取代常规的盘和隔片组件可减重达 75%(Driver，1990)。作为基体，富钛的正交系的 α_2 合金具有较高的室温延展性和优良的抗氧化能力。但它们更贵且密度更高(Froes 等，1991，1992；Froes，1994)。

8.2.5 化学性能/腐蚀行为

钛在航空航天及商业方面的应用是因为它具有高的强度-密度比、优良的断裂特性以及普遍耐蚀。钛对环境极优良的抗力是由于与氧有强的亲和力并有生成稳定的、紧密粘附的保护性表面膜的倾向(Froes 等，1985)。该膜基本上由金属-环境界面处的 TiO_2 以及其下面的薄层 Ti_2O_3 和 TiO 组成。当金属及合金暴露于潮气或空气中时，保护膜生成并保留下来。通常，应避免无水条件如氯气或甲醇所提供的条件，以及未受到抑制的还原条件。当钛暴露在上述环境中时，空气中生成的钝化膜可能不够稳定，而且在被破坏了时可能不会再生。

· p. 429 ·

钛及其合金暴露于各种环境中的普遍(均匀)腐蚀速率是可测量的(Froes 等，1985；

Schutz，1994）。通常，商业纯钛能抗自然环境，包括海水、湖水、略咸的水以及矿区水、食物、原油、体液和废弃物质。非合金钛及 Ti-0.2Pd 合金（ASTM Grades 2 和 7，见表 8-15）在含氯的水溶液环境中极其耐蚀是早已肯定了的。除一些例外，当非合金钛置于氧化性无机酸（如硝酸和铬酸）、氨水、无水氨、熔硫、纯碳氢化物、干水、硫化氢、湿氯气、大多数有机酸、稀的苛性碱溶液及二氧化氯中时性能很好。

钛特别不耐纯还原性无机酸（金属-酸反应时析出氢的酸），如硫酸、盐酸及磷酸。在氢氟酸中迅速溶解。其它应避免的环境包括含氟化物的溶液（如氟化铵）、热浓苛性碱、一定的有机酸（如，草酸、浓柠檬酸、三氯醋酸及未加气的沸腾甲酸）以及强氧化剂（如无水的液态和气态氯、液态和气态氧、无水红色发烟硝酸（RFNA）、无水四氯化氮和液态溴）。强氧化剂要特别注意避免，因为在一定条件下，如冲击，反应可能为自燃式的。

表 8-15　在纯还原酸中 ASTM 2，7 及 12 级[a] 钛的酸浓度极限

酸/温度	酸浓度极限[b]（wt%）		
	Grade 2	Grade 7	Grade 12
HCl			
24℃	6	25	9
沸腾	0.6	4.6	1.3
H_2SO_4			
24℃	5	48	10
沸腾	0.5	7	1.5
H_3PO_4			
24℃	30	80	40
沸腾	0.7	3.5	2

a. Grade 2：Ti-50A；grade 7：Ti-0.2Pd；and grade 12：Ti-0.3Mo-0.8Ni；b. 腐蚀速率大约每年 5mil（约每年 0.13mm）.

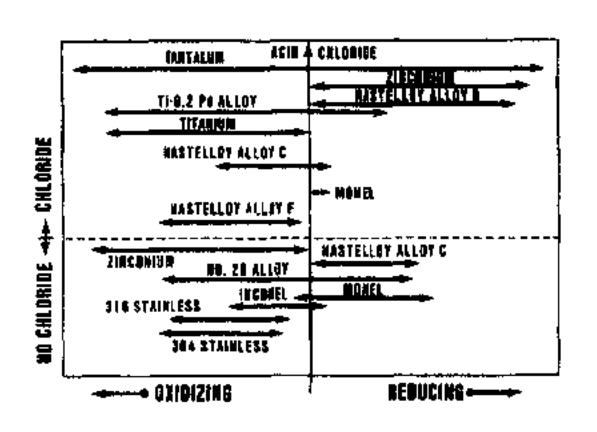


图 8-21　在含有或不含有氯离子的氧化酸及还原酸中商业纯钛和 Ti-Pd 合金的普遍腐蚀行为与其它金属及合金的比较。每种金属或合金一般可在这些环境中相应的实线以下应用（Froes 等，1985）

图 8-21（Froes 等，1985）证明，加入少量贵金属如 0.2mass%Pd 来合金化（表 8-15）可使钛的用途扩展到“还原性酸”领域（Froes 等，1985）。加入少量合金添加剂镍和钼（例如 0.3mass%Mo 及 0.8mass%Ni；ASTM Grade 12 钛）可达到类似的但小一些的效果。

• p. 430 •

若在生产用的液体中基本上不容许有任何腐蚀产物的话，应用非合金钛是特别有利的。这种金属广泛应用于食品、药品制造以及染料加工设备，在这些场合甚至微量金属离子污染可能不利于所生产的产品质量、颜色和/或口味。

在大部分环境中，钛是一种有效阴极，因此，钛与惰性较小的金属配对可产生高的电化腐蚀电流，因而阳极材料迅速溶解，而钛可能吸收氢。

钛及其合金对缓蚀型浓差电池腐蚀敏感，例如在用氧化重金属离子去抑制普遍腐蚀以及存在裂隙时就是如此。采用 ASTM Grade 7 或 12 钛（见表 8-15）制造整个零件或制造局部裂隙区的方法，在某些情况下可减轻钛的浓差电池腐蚀。这些合金中的钯和镍改善了裂隙中的钝化态（即阳极保护）。

因其能抗氯化物造成的坑蚀是用钛合金的基本原因（例如，在石油精炼工艺中取代 316L 型不锈钢）。但在一定条件下，钛对坑蚀敏感并报道了在有 130℃（270℉）热盐水溶

液的盐蒸发器中产生凹坑的现象。像浓差电池腐蚀一样,用 ASTM Grades 7 及 12 也可减轻坑蚀。

在某些环境中,包括含微量卤化物的无水甲醇、无水 RFNA 以及含有氯化物的热盐中,钛合金敏感于应力腐蚀破裂(SCC)。若材料中预存裂纹,则发现几种合金及非合金钛(含相当高的氧)会在室温的海水中失效。

已证明,亚稳 β 钛合金 Beta Ⅲ(Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn)的显微组织对 SCC 有强烈影响(Guernsey 等,1972)。该工作证明,当存在等轴 β 晶粒及连续的晶界 α 相时,合金敏感于应力腐蚀破裂,而无这种显微组织特征的加工材料无 SCC 现象。

虽然尚未见固热盐应力腐蚀破裂(HSSCC)而导致的使用过程中失效,但 HSSCC 表示存在高应力的钛合金在 220℃以上长期暴露时的一个潜在问题。

强度相当高的钛合金在含氯化物的溶液中极耐腐蚀疲劳,因而这些材料可用于许多有侵蚀性的环境中(例如,体液)。在这种环境中,若存在周期应力,其它合金就会失效。

• p. 431 •

钛及其合金表面自然生成的坚韧钝化膜提供了极好的冲蚀抗力。对于涡轮叶片应用来说,该部件被高速水滴冲刷,与常规叶片合金(如奥氏体不锈钢及 Monel)比较,非合金钛抗力更优。

众所周知,钛及其合金的疲劳性能对表面状态敏感。磨损造成的表面损坏对这些材料耐周期应力的能力有不利影响,例如,磨擦腐蚀可使钛合金如 Ti-6Al-4V 的疲劳强度降低 50%以上。

8.2.6 应用

钛合金市场对产品的要求可用三个主要分市场——喷气发动机、航空构架及工业应用——来描述,如表 8-16 所示(Seagle 和 Wood,1993)。这些分市场的前两个与广阔的航空航天市场有关,支配了美国钛的用途,而且发动机与航空构架消耗量大致相当。这两种应用基本上是依据钛的高比强(强度-密度比)。第三个分市场是美国最小的分市场,包括了基于钛对盐及其它侵蚀性环境无与伦比的耐蚀性所带来的工业应用。如表 8-16 所示,三个分市场在美国和欧洲有类似比例,但按 1990 年资料,美国市场总量为欧洲的大约 2.5 倍。在日本,大部分钛用于非航空航天方面。前苏联的钛产能估计为每年九万吨;这种产能可能以低成本产品整个地改变西方世界市场。

表 8-16 钛合金市场及产品要求

分市场	市场份额		产品要求
	USA	Europe	
喷气发动机	42%	37%	高温抗拉强度,蠕变强度,高温稳定性,疲劳强度,断裂韧性
航空构架	38%	33%	高抗拉强度,疲劳强度,断裂韧性,可加工能力
工业应用	20%	30%	抗蚀性,适当强度,有竞争力的制造成本
1990 年总消费量(10^6kg)			
USA:23.6;Europe:9.1			

在每种市场中对钛合金产品的要求是基于特定用途的具体需求。例如,喷气发动机的

要求主要集中在高温抗拉强度、蠕变强度和高温下的热稳定性。第二位的性能考虑则是疲劳强度和断裂韧性。航空构架则要求高抗拉强度并结合有良好的疲劳强度和断裂韧性。制造构件的难易也是一个重要的考虑。工业应用则要求在各种介质中有良好的抗蚀性作为一基本考虑并要求适当的强度、成形能力及相对于其它抗蚀合金有可以竞争的价格。

• p. 432 •

喷气发动机应用包括涡轮盘及叶片(图 8-22 及图 8-23)。由钛制造的飞机构架从小零件到大型主起落架支撑梁、机身后段及转向梁锻件(图 8-24,图 8-25,图 8-26)。

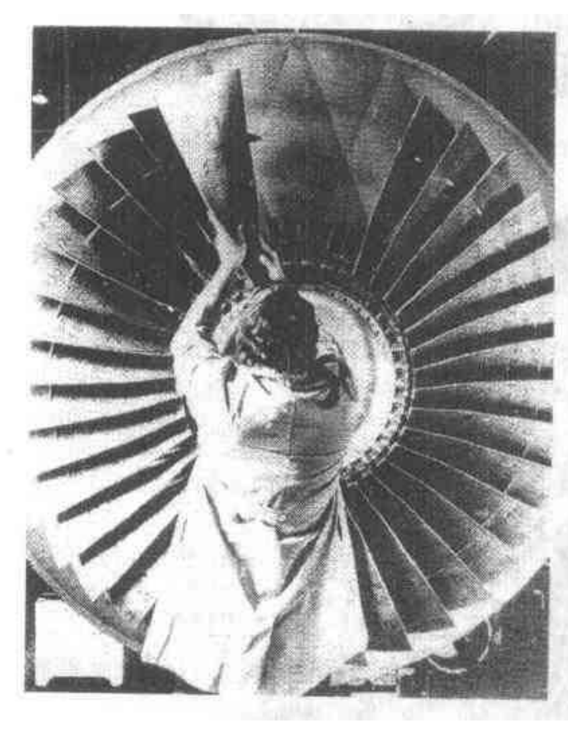


图 8-22 General Electric 的 CF6 系列发动机的 Ti-6Al 叶片锻件(原文为 Fan disc,有误),每一锻件直径 90cm 重量 250kg(承 Wyman-Gordon Company 同意)

图 8-23 喷气发动机钛涡轮盘(原文为 fan blades,有误)(承 RMI Titaniam Company 同意)

传统的非航空航天应用包括热交换器管材(图 8-27)及医疗修补器件(图 8-28)、还有表(图 8-29),运动器材(图 8-30)及建筑物顶盖(图 8-31)。很明显,钛合金扩展的一个领域是汽车。20 世纪 50 年代中期生产了一辆"全钛"汽车(图 8-32)。然而,虽然估计到可取代许多零件,但要广泛应用于大规模汽车生产必然要求成本上合算的产品(图 8-33)。

• p. 435 •

8.2.7 结论及展望

钛具有一系列新颖的特点,包括

- 钛很丰富,在地壳中占第四位,是富有的结构金属。
- 钛易与许多其它元素形成合金,产生了大量商业化合金。
- 由于其优异的综合力学性能、低密度以及对侵蚀环境高度耐蚀,钛已广泛用于航

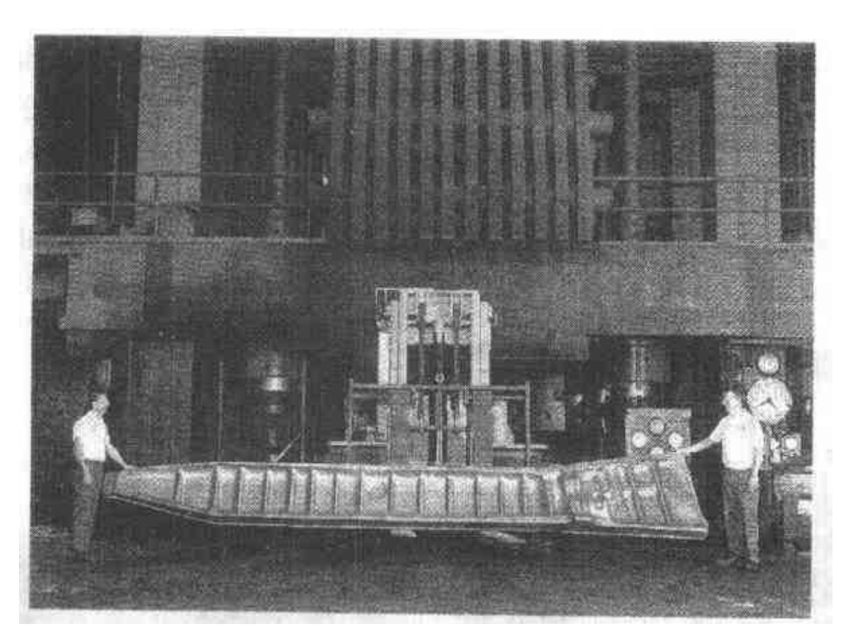


图 8-24 Boeing 747 的 Ti-6Al-4V 主起落架支撑梁锻件，每一锻件长 6.2m，宽 97cm，厚 28cm，重 1600 kg 以上(经 Wyman-Gordon Company 同意)

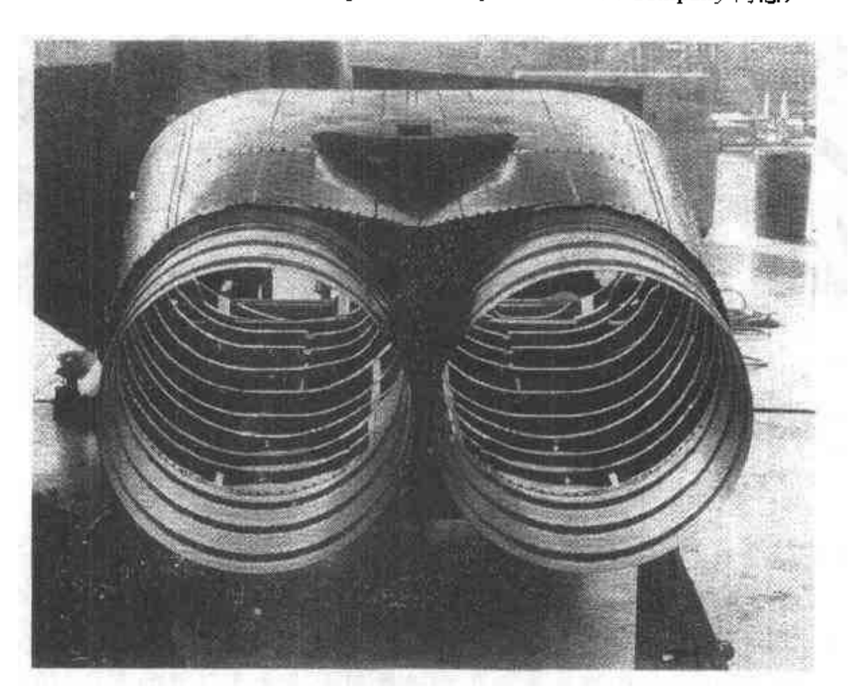


图 8-25 F-5 的 Ti-6Al-4V/Ti-8Mn 机身后尾锥部。由于靠近发动机，该段的平面部分会受热(经 Northrop Corporation，Aircraft Division 同意)

空航天工业作飞机构架、发动机及火箭。

- 尤其在氧化条件下钛有非常好的耐蚀性，已使其广泛用于许多化学工艺过程以及植入人体的部件。
- 钛是一种令人感兴趣的金属，它易于阳极化成各种颜色。这一特征使其应用于建筑物和珠宝业。

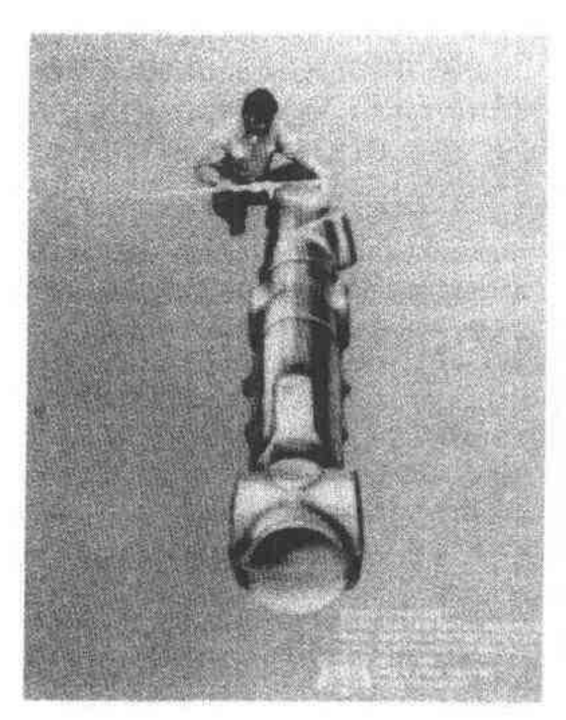


图 8-26　Boeing 777 Ti-10V-2Fe-3Al 转向梁锻件。一种焊接组件约 10m 长(经 Boeing Commercial Airplane Company 同意)

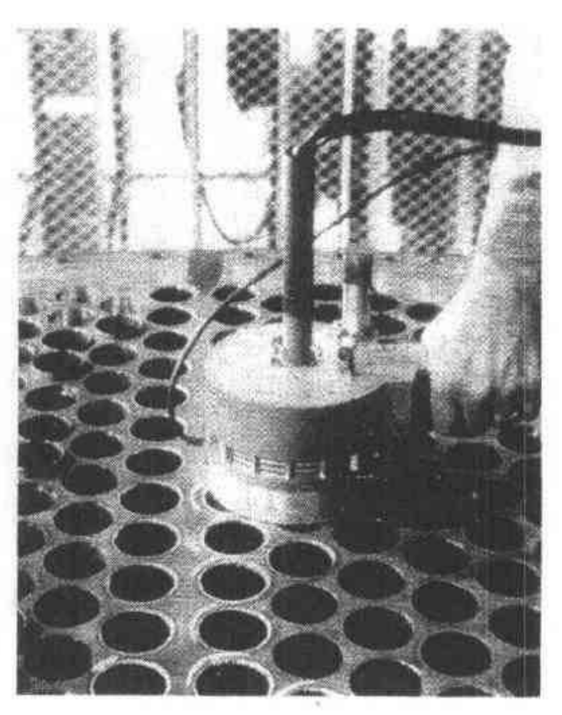


图 8-27　热交换装置中的钛管道(经 RMI Titanium Company 同意)

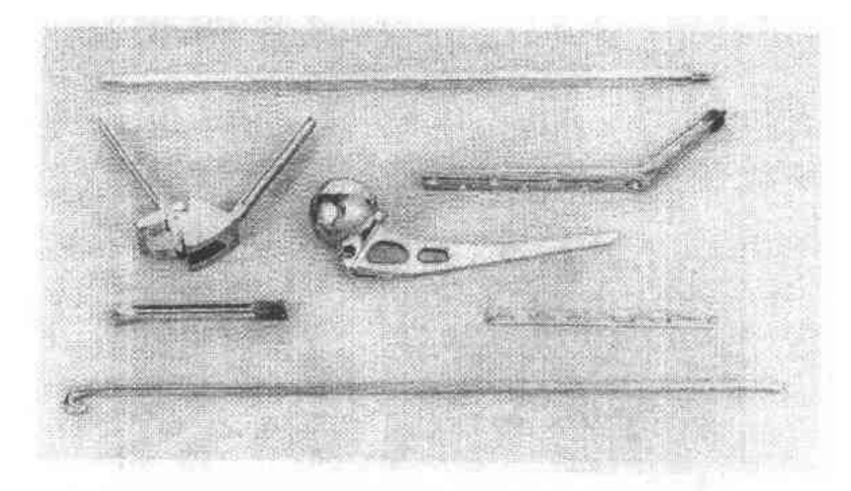


图 8-28　用于医疗修补器械中的钛棒(经 RMI Titanium Company 同意)

- 通过成形及开发所需显微组织,已充分确定了钛零件的加工工艺。显微组织对力学性能有强烈影响。

· p. 436 ·

- 钛在高温下是活性的,特别要注意的是与氧、氮及氢的反应。
- 钛易于生成稳定的金属间化合物。钛铝化物(Ti_xAl,x=1 或 3)正接近于商业应用,因为它们有极佳的高温下比(密度归一化)力学性能。但缺乏室温的"宽容"(延展性、断裂韧性及疲劳裂纹长大速率等)是一个大问题。
- 钛本身昂贵,已开发许多方法,包括铸造及粉末冶金法以降低零件成本,并已有不

同程度的成功。

钛已被称之为“奇迹”金属，但考虑到与这种材料更密切关联的一些情况，更恰当的词也许是“令人沮丧”的金属。对其进行了如此多的研究，为什么当前美国市场每年仅1.6万吨的水平？多年以来，随着存在的问题逐渐被克服，氢脆及应力腐蚀破裂等问题已上升为主要矛盾。那么什么是目前市场不很大的原因？答案是成本。成本必须降低（也许要达到7美元/kg以下）才能进入潜力极大的汽车市场。目前许多工作是致力于降低成本，办法是采用近净成形工艺及本身成本较低的材料。后种情况可用对严格的航空航天用材的化学成分和工艺规范放松要求来达到。

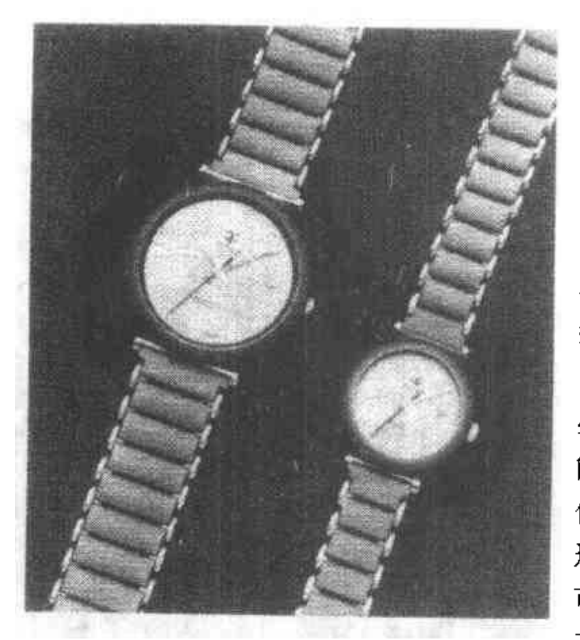


图 8-29 钛表壳（经 Titan Titanium 同意）

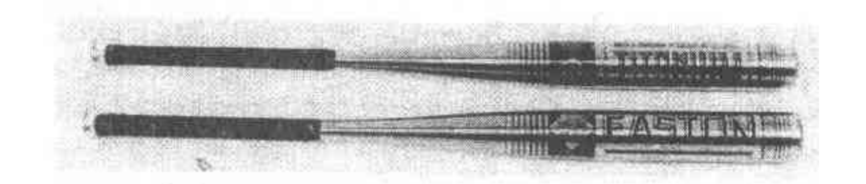


图 8-30 实验性高性能“Tiphoon”Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn Softball（一种类似垒球的运动——译者注）棒（承 Easton Sports 同意）

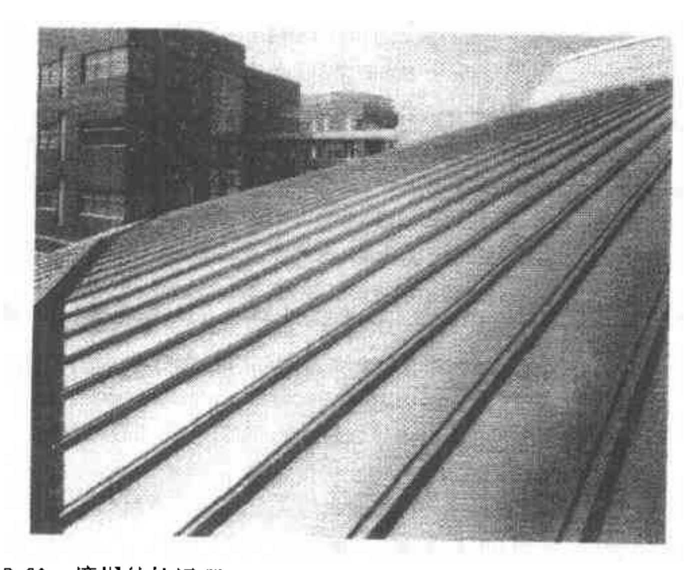


图 8-31 滚焊的钛屋顶，Futtsu 技术中心，日本（承 Nippon Steel 同意）

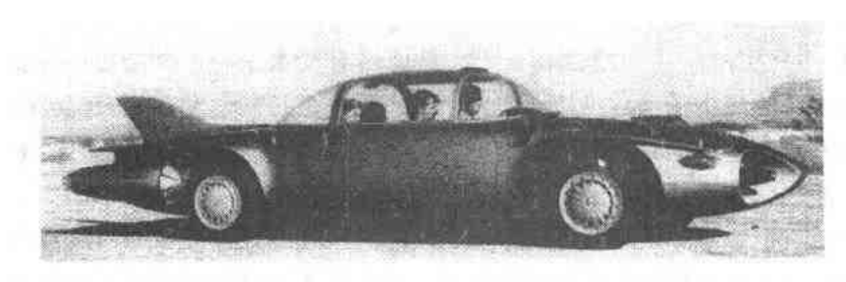


图 8-32 全钛 1956GM Titanium Firebird 2 汽车

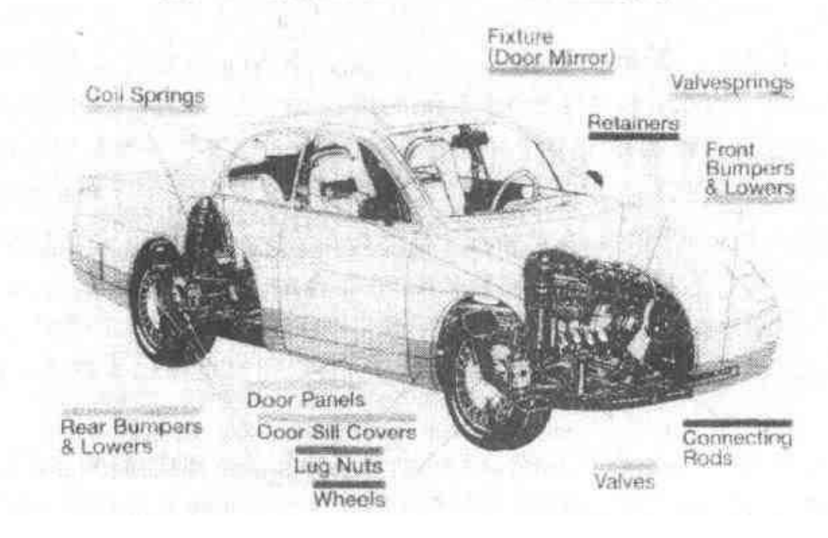


图 8-33 在大规模汽车生产中用钛替代的主要部件(承 Japan Titanium Society 同意)

8.3 锆

8.3.1 历史

德国化学家 Klaproth 分析了各种锆英石矿并于 1789 年发现了锆。但金属本身未分离出来。直到 1824 年,Berzelius 才用钾来还原锆氟酸钾制得一种脆性的、不纯的金属粉末。一百年后,在荷兰 Eindhoven,van Arkel 和 de Boer 发明了碘化物分解工艺制得了纯的延展性金属。这种"碘化物晶体棒"工艺虽然慢且贵,但今天仍继续作为提纯钛、锆及铪的一种手段。

20 世纪 40 年代,几组科学家及工程师研究了作为核反应堆的锆和其它金属。对这种应用来说,一种合适的结构材料应在水中有良好的高温抗蚀性、抗辐射损坏并能透过持续核反应所需的热中子。因而重新促使人们致力于开发一种工艺,以便在低得多的成本条件下能制取大量的锆。1945 年,在美国只生产了数百磅锆,成本超过了每公斤 650 美元。

1945 年,位于 Albany Oregon 的美国矿物局在 Dr. Kroll 的技术指导下开始了锆的开发工作。此前的 1940 年,Dr. Kroll 已开发了在惰性气体保护下用镁还原四氯化钛的钛生产工艺。1947 年,开发了类似的锆工艺并在每星期生产能力为 27kg 海绵锆的试验工厂中应用。

• p. 437 •

大约与 Kroll 工作的同时，麻省理工学院的 Dr. Kaufman 及 Oak Ridge 的 Dr. Pomerance 指出，自然界中的锆与铪结合在一起。铪使锆有高水平的中子吸收。当铪清除后，发现锆具有非常低的热中子吸收截面。这是一个非常重要的科学发现，指导美国海军核动力装置计划的 Admiral Rickover 马上决定选择锆作海军反应堆。这个决定刺激了一系列 R & D 计划去推进锆生产技术、Zr/Hf 分离、性能研究、制造和应用。

人们发现，高纯或商业纯锆不理想，因为它们在高温水及蒸汽中不一定耐蚀和抗氧化。这种反常行为是由于存在少量杂质之故。尤其是氮对腐蚀性能的影响是非常严重的。20 世纪 50 年代早期，制定了各种合金的研究计划以检验加入不同元素对锆的影响。Battelle Memorial Institute 和 Iowa State College 分别发现并证明锡是最有利的元素。Zr-2.5%Sn 合金称为 Zircaloy-1，被推荐用于 Nautilus 反应堆。至 1952 年，资料证明，Zircaloy-1 随时间增长，腐蚀速率增加，因而中止了 Zircaloy-1 的研究。开始一种新合金的紧急探索。

幸运的是，Bettis 原子能实验室已对一系列锆基合金开始了一个积极的腐蚀试验计划。其中包括了这样一个铸锭，在此铸锭中偶然加入了少量不锈钢。试验结果显示了铁、镍和铬的有利作用。这样便很快开发了 Zircaloy-2 合金，即 Zr-1.5%Sn-0.12%Fe-0.1%Cr-0.05%Ni，该合金在 1952 年 8 月指定用于 Nautilus 反应堆。该反应堆在 1954 年 12 月 30 日开始发电，1955 年 1 月 17 日，Nautilus 投入运行，这些事件标志着一个新时代的开始。

自从肯定了 Zircaloy-2 在反应堆中有一个缺陷即在高温水中腐蚀时吸氢问题之后，研究工作继续进行。Bettis 最后发现，用铁代镍所得合金可使吸氢量减少一半。该合金命名为 Zircaloy-4。镍的影响存在争论。一些人认为加入镍改善锆的耐蚀性，而另一些人则否定这点。尽管如此，这两个 Zircaloys 都是核技术的重要材料。

对锆的需求自此后与日上升，因为美国国会已批准 20 世纪 50 年代中期前的几个核潜艇，并且核电站也已出现。锆的生产成本需要降低。开发商业货源可达此目的，这些货源包括 Carborundum Metals，National Distillers Products，NRC Metals 及 Wah Chang。1956 年 4 月，Wah Chang 只以每公斤 25 美元价格合同供应锆。今天的 Wah Chang，目前称为 Teledyne Wah Chang（TWC）仍是最有经验的锆生产厂家。

· p. 438 ·

1958 年，锆已成为美国海军计划以外的可用材料。开发锆应用的活动迅速兴旺。化学品制造工业开始用锆是取其对广泛的腐蚀剂抗力极佳的优点。由于其优秀的耐蚀性和生物相容性，锆已找到一些医学上的应用，如外科工具及器械以及脑手术的缝针。锆是铁、铜、镁、铝、铝和钛基合金中一种极好的合金化元素。加热时锆与气体结合的能力可使锆作为一种吸气剂使用。与铌一样，锆是低温超导性的，因而可用于制造超导磁体。

核工业中，不锈钢用作第一代反应堆中二氧化铀燃料的包套。但到 1965 年为止，中子平衡的要求使锆合金成为水冷堆的主要包套材料，曾制订了一范围广泛的计划去开发强度高且耐蚀的锆合金。值得提到的是，苏联开发了用于加压的水和蒸汽中的 Ozhennite 合金。这些合金含锡、铁、镍和铌，合金元素总量为 0.5%—1.5%。苏联也将 Zr-1%Nb 合金用于加压水和蒸汽中。加拿大原子能有限公司（Atomic Energy of Canada Ltd）的研究人员以俄罗斯的锆铌合金为蓝本，开发了 Zr-2.5%Nb 合金。该合金强度高且能热处理，在冷加工态或淬火-时效态应用。

锆常被描述为一种稀少的奇特金属，但实际上，锆很丰富。在地壳丰富的化学元素中锆排第19位。它较许多普通金属如镍、铜、铬、锌、铅和钴更为丰富。锆最重要的来源是锆英石($ZrO_2 \cdot SiO_2$)，它在全世界几个区域以海滨砂的形式产出。开发这种金属和合金在任何方面的应用将不会存在供应问题。此外，锆的成本已稳定了多年，在这方面可与其它高性能材料相竞争。

有关锆的其它普通知识可在"General Reading"节中给出的参考文献中得到。

8.3.2 一般特征

锆合金可分为两种主要类别：核类及非核类。它们合金含量都低，均基于 α 结构加有少量固溶强化添加剂和 α 稳定化元素如氧和锡。在含铌合金中，则存在少量富铌 β 质点。核与非核锆合金间最重要的区别是含铪量。核类锆合金基本上无铪(≤100ppm)，而非核类锆合金可能含铪达4.5%。铪对锆的核性质有剧烈影响，但对力学性能及化学性能影响甚微。

大多数核类材料为管材，用于燃料包套、导向管、压力管、定位箍格架。扁平产品如板材及薄板用作隔离格架、水道和燃料组件通道盒。棒材用作燃料棒端塞。

· p. 439 ·

大量锆制品适合于非核用途。这些产品包括管材、薄板、板材、线材、棒材、箔材及各种尺寸铸件。它们用来制造高度耐蚀的设备，如用于化学品制造工业的热交换器、冷凝器、反应器、管道系统、蒸馏塔、泵、阀门及密封垫料。

8.3.2.1 物理性能

锆是一种有光泽的、灰白色的、强硬的延性金属。表8-17概括了锆的物理性能。该表指出，锆的密度大大低于铁基及镍基不锈合金的密度。此外，锆具有低的热膨胀系数，有利于需要高精度公差的设备。锆的热膨胀系数约为钛的2/3，316型不锈钢的1/3和Monel的1/2。此外，锆的导热率高，较不锈合金高30%以上。这些性质使人们对用锆来制造紧凑的效率高的设备感到非常有兴趣。

表8-17 锆的物理和力学性能

原子序数	40
原子量	91.22
原子半径	
无电离	0.160-·0.162nm
4价离子	0.080--0.090nm
密度	$6510kg/m^3$
晶体结构	
α 相	六方密排≤1138K
β 相	体心立方≥1138K
熔点	2125K
沸点	4650K
热膨胀系数	$5.89 \times 10^{-6}K^{-1}$
热导率	
(300—800K)	22W/(m·K)
比热	285J/(kg·K)
蒸汽压	
at 2273K	0.01mmHg
at 3873K	900.0mmHg
293K时电阻率	$0.397\mu \cdot \Omega m$
电阻温度系数	$0.0044K^{-1}$
熔化潜热(原文为升华潜热，有误)	253MJ/kg
升华潜热	6490MJ/kg
弹性模量	99GPa
切变模量	36GPa
泊松比	
(室温)	0.35

8.3.2.2 合金化行为

锆与钛一样有两种晶型：低温 α 相，具有密排六方结构；高温 β 相，具有体心立方结构。多型性转变发生在865℃。α 锆

对大多数元素是不良溶剂。实际上，用淬火不能得到β锆。大多数元素加入锆中会产生复杂的显微组织，并且具有不希望的性能如脆性和耐蚀性恶化。只有少数合金化元素可用来改善锆的性能。

有幸的是，锆是耐强酸和强碱的几个金属之一。锆需改善其耐蚀性只有在非常有限的领域，如在氧化性氯化物溶液中坑蚀抗力。开发抗坑蚀的锆合金仍然是一个主要研究课题。

• p. 440 •

但对核能应用来说，锆在高温水或蒸汽中抗氧化不理想。此外，其强度和蠕变抗力在高温下仅刚合格。为了利用锆穿透热中子以及抗辐射破坏优点，需改善上述性能。在这方面，合金开发已取得某些成功。

在热水及热蒸汽中锆的行为非常多变。通常会生成黑色粘附的氧化膜，该膜保持粘附或长或短的时间，之后可能发生剥离氧化。人们发现，这种反常行为与少量杂质如氮和碳有关，加入锡和铌，可抑制这些杂质带来的明显影响。为改善热水及蒸汽中属于氧化的行为，已开发了如 Zircaloys 及 Zr-2.5%Nd 等锆合金，这些合金也具有较好的力学性能。

8.3.2.3 相图

与钛相比，锆不易合金化。常温稳定的α锆对除钛、铪、钪和氧以外的大多数元素来说是一种不良溶剂。高温下，它与大多数元素反应生成金属间化合物。例如，铁是锆中的一种普遍成分，图 8-34 表示存在几种锆-铁化合物。图 8-35 表示铁在α锆中溶解度非常低。虽然在 865℃以上温度稳定的β锆是较α锆好得多的溶剂，但几乎不可能用淬大获得亚稳β态。

• p. 441 •

图 8-36 和 8-37 表示两种工程上重要的相图，即 Zr-Sn 和 Zr-Nb。Zircaloys（即含 1.5%Sn 的合金）和 Zr-2.5%Nb 是最普通的商业合金。此外，未纳入 ASTM 规范的 Zr-1%Nb 在俄罗斯通用。锡稳定六方的α相而铌稳定立方的β相。因为只有少量合金元素加入锆中，因此所有锆合金基本上是α合金。锆中加入达 2.5%Nb，在α相基体上产生一些β相质点。

• p. 442 •

8.3.2.4 显微组织研究

由于α锆的密排六方结构，因而单晶的力学性能具有强烈的方向变化、塑性变形以晶体学结构的棱柱面滑移和以几个系统的孪生形式进行，各向异性更为显著。多晶金属变形时估计约 15%的变形是孪生造成的。锆及其合金总是表现出强烈的、称为织构的晶体择优取向倾向，织构在所有生产阶段均会发展，精确控制工艺可生产出其织构对强度和抗应力腐蚀破裂均有利的锆材。

锆合金冷加工会使其硬度迅速增加，但在面积缩减率达 10%—15%后硬化速率降低。冷加工材料加热时，硬度降低。在大约 500℃时发生回复，而在 500—600℃间某一温度发生再结晶。

锆合金具有复杂的显微组织。在退火态，商业锆合金具有等轴α晶粒。当加热至（α+

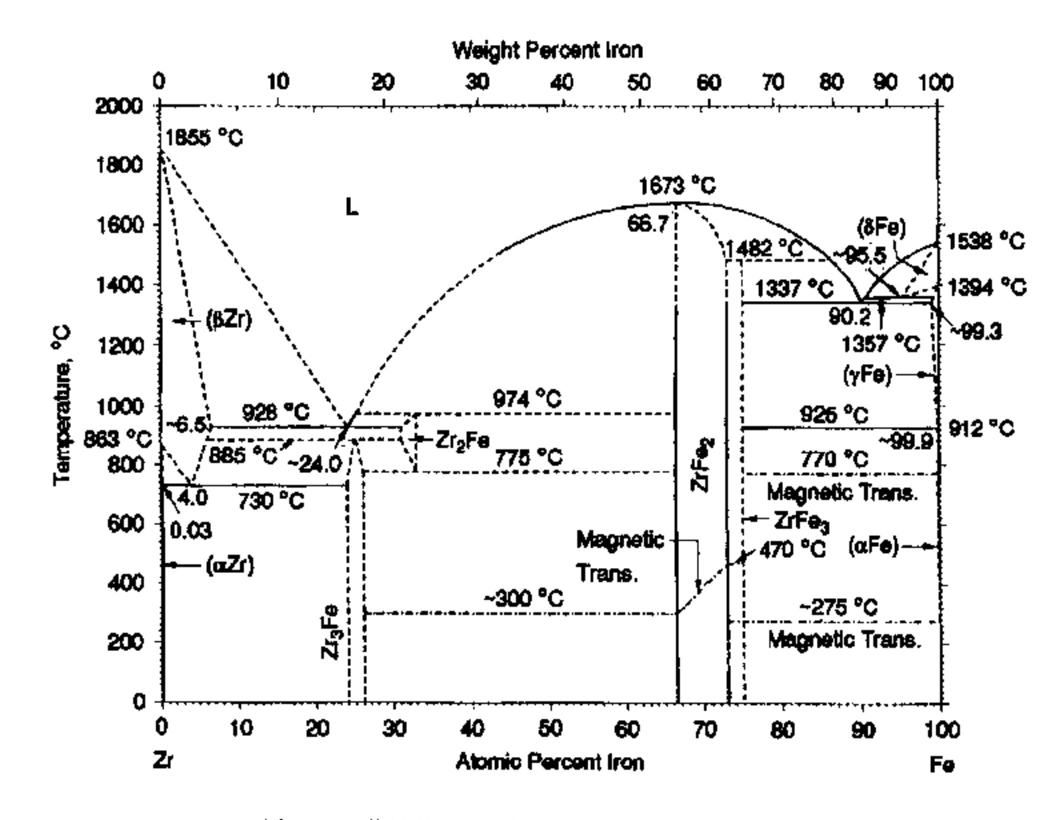


图 8-34 估计的 Zr-Fe 相图(Arias 和 Abriata,1988)

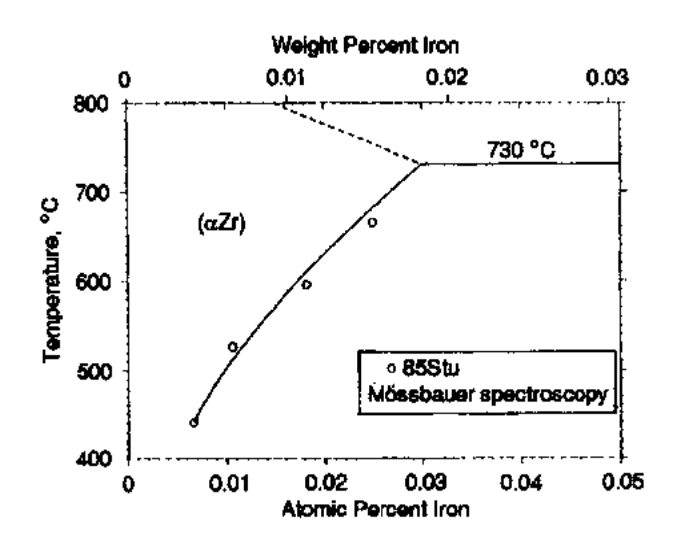


图 8-35 Fe 在 α-Zr 中的溶解度极限(Arias 和 Abriata,1988)

β)相区并缓冷至室温时,第二相质点在 Zircaloys 的晶界处沉淀,但退火的 Zr-2.5%Nb 显微组织不变。

当合金从 β 相缓冷至($\alpha+\beta$)相区时,在 β 晶界处 α 形核并长大成魏氏组织。当 Zr-2.5%Nb 从 β 或($\alpha+\beta$)相区上部水淬,β 转变成具有马氏体结构的 α'。此外,淬火 β 相或时效富铌的 β 相在 Zr-Nb 合金中可能生成亚稳的六方 ω 相。

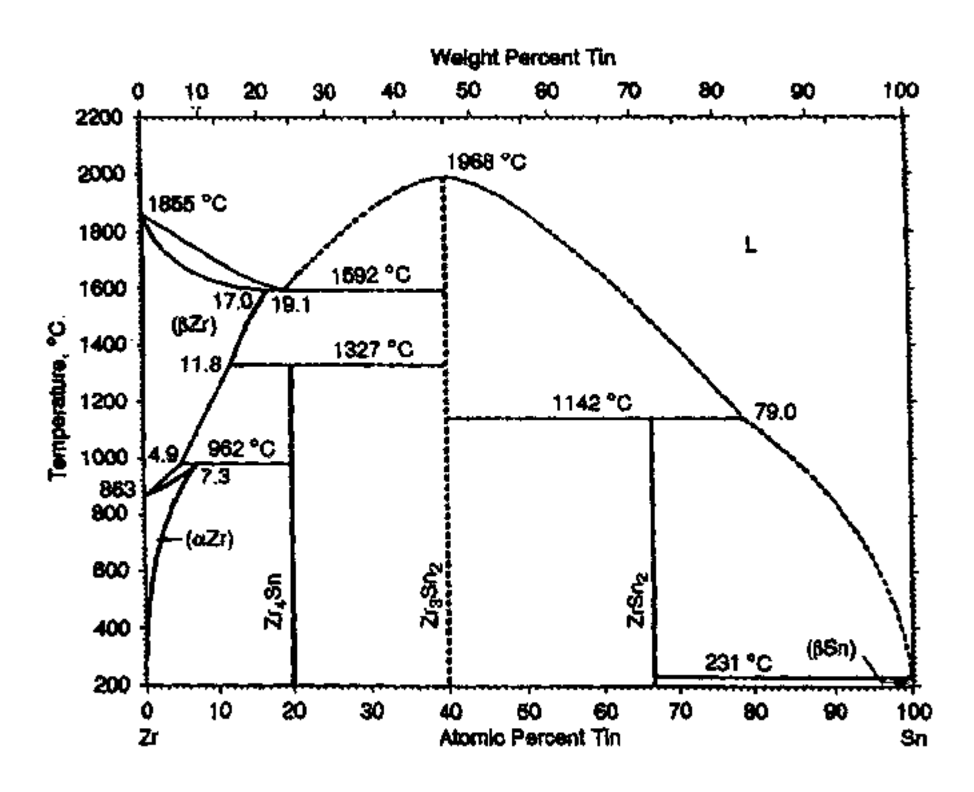


图 8-36　Zr-Sn 相图(Abriata 等,1983)

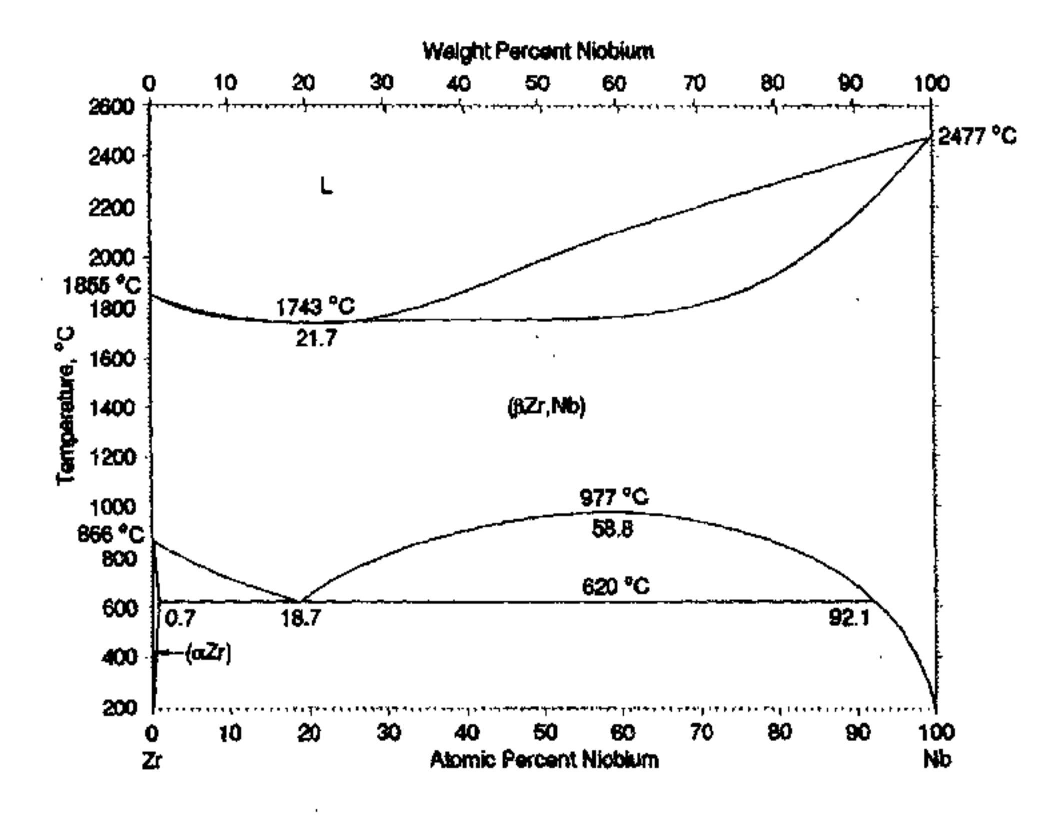


图 8-37　Zr-Nb 相图(Okamoto,1992)

• p. 443 •

Zircaloys 的强度不能通过热处理得到很大提高。与慢冷材料相比，β 淬火的 Zircaloys 强度更高，部分原因是形成了晶粒尺寸更细的魏氏组织。Zr-2.5%Nb 合金在 β 或($\alpha+\beta$)淬火态较其它状态强度高得多的原因是由于得到了马氏体 α' 相。α' 相在 500℃时效对强度影响不大。

间隙杂质，即氢、碳、氮及氧对锆合金力学性能有很大影响。由于碳、氮及氧有害，因而一般要保持低水平。另一方面，氧用来强化锆合金，因而规定可达大约 1200ppm 的含量。

8.3.3 加工/制造

锆合金是延展性的，加工性能很好，可用常规设备进行机械加工、成形、焊接和铸造等。在一定情况下，需要一些改变和特殊的技术。主要问题是高温下与空气中气体反应的倾向和在与其它金属滑动接触时咬住和粘着。

倘若遵从所推荐的程序，那么锆合金实际上较一些普通合金有更好的焊接性能。例如，锆具有低热膨胀系数，使焊接时畸变小，并在焊接时不需要熔剂。锆合金焊接时一个非常重要的方面是焊接区的清理及适当的防护。

8.3.4 力学性能

锆矿石一般含有百分之几的姊妹元素铪。虽然铪的核性能区别很大，但与锆有类似的化学和冶金性质。铪是中子吸收剂，但锆不是。因此有核类和非核类的锆及锆合金。核类合金基本无铪(≤100ppm)，而非核类可能含 4.5%Hf。表 8-18 列出了一些商业上现有的两类锆及锆合金。

表 8-18 商业上现有的锆合金

合金牌号(UNS no.)	成分(%)									
	Zr+Hf (min)	Hf (max)	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	Fe+Cr	Fe+Cr+Ni	O (max)
核类：										
Zircaloy-2 (R60802)	—	0.010	1.20—1.70	—	0.07—0.20	0.05—0.15	0.03—0.08	—	0.18—0.38	—
Zircaloy-4 (R60804)	—	0.010	1.20—1.70	—	0.18—0.24	0.07—0.13	—	0.28—0.37	—	—
Zr-2.5Nb (R60901)	—	0.010	—	2.40—2.80	—	—	—	—	—	—
化学类：										
Zr 702 (R60702)	99.2	4.5	—	—	—	—	—	0.2max	—	0.16
Zr 704 (R60704)	97.5	4.5	1.0—2.0	—	—	—	—	0.2—0.4	—	0.18
Zr 705 (R60705)	95.5	4.5	—	2.0—3.0	—	—	—	0.2max	—	0.18
Zr 706 (R60706)	95.5	4.5	—	2.0—3.0	—	—	—	0.2max	—	0.16

· p. 445 ·

表 8-19　非核锆合金室温力学性能 ASTM 最低要求

合金	最小抗拉强度 (MPa)	最小屈服强度 (0.2%残余变形) (MPa)	最小伸长率 (%)	弯曲试验半径[a]
Zr 702	380	207	16	5*T*
Zr 704	414	240	14	5*T*
Zr 705	552	380	16	3*T*
Zr 706	510	345	20	2.5*T*

a. 弯曲试验对厚度大于 4.75mm 的材料不适用。*T* 是弯曲试验试样厚度

表 8-20　用于不用加热的压力容器之 Zr 702 和 Zr 705 合金 ASME 力学性能要求

材料成形和条件	ASME 规范号	合金类别	抗拉强度 (MPa)	最小屈服强度 (MPa)	张力下最大允许应力(MPa)金属温度不超过:						
					40℃	95℃	150℃	205℃	260℃	315℃	370℃
平板轧制		702	359	207	90	76	64	48	42	41	33
产品	SB551	705	552	379	138	115	98	86	78	72	62
无缝管		702	359	207	90	76	64	48	42	41	33
	SB523	705	552	379	138	115	98	86	78	72	62
焊管[a]		702	359	207	77	65	55	41	36	35	28
	SB523	705	552	379	117	97	83	73	66	59	52
锻件	SB493	702	359	207	90	76	64	48	42	41	33
		705	552	379	138	115	98	86	78	72	62
棒	SB550	702	359	207	90	76	64	48	42	41	33
		705	552	379	138	115	98	86	78	72	62

a. 确定焊管的允许应力用 85%的结合系数，不应用焊条制造焊管.

表 8-21　锆合金的 10^7 疲劳极限

	疲劳极限(MPa)	
	平光试样	切口试样
碘化锆	145	55
Zircaloys 或 Zr 705 (在 732℃退火 2h)	283	55
Zr-2.5%Nb (在 566℃时效 4h)	290	55

锆中存在铪除影响热中子截面外，不明显影响力学性能。此外，铪对许多应用是有价值的金属，铪以锆生产中的一种副产品出现。非核类锆合金铪含量也低，因此，相对应的核类及非核类锆合金在力学性能上是可互换的。然而，对核类材料的规范要求较非核材料更广泛。表 8-19 及表 8-20 只表示了非核类材料的要求。由表可见，Zr 705 是最强的锆合金并具有很好的成形能力。此外，降低 Zr705 中的氧含量而开发的 Zr706，则在成形要求严格的产品中应用。表 8-21 及图 8 38 和 8-39 给出了其它典型的性能数据。

· p. 444 ·

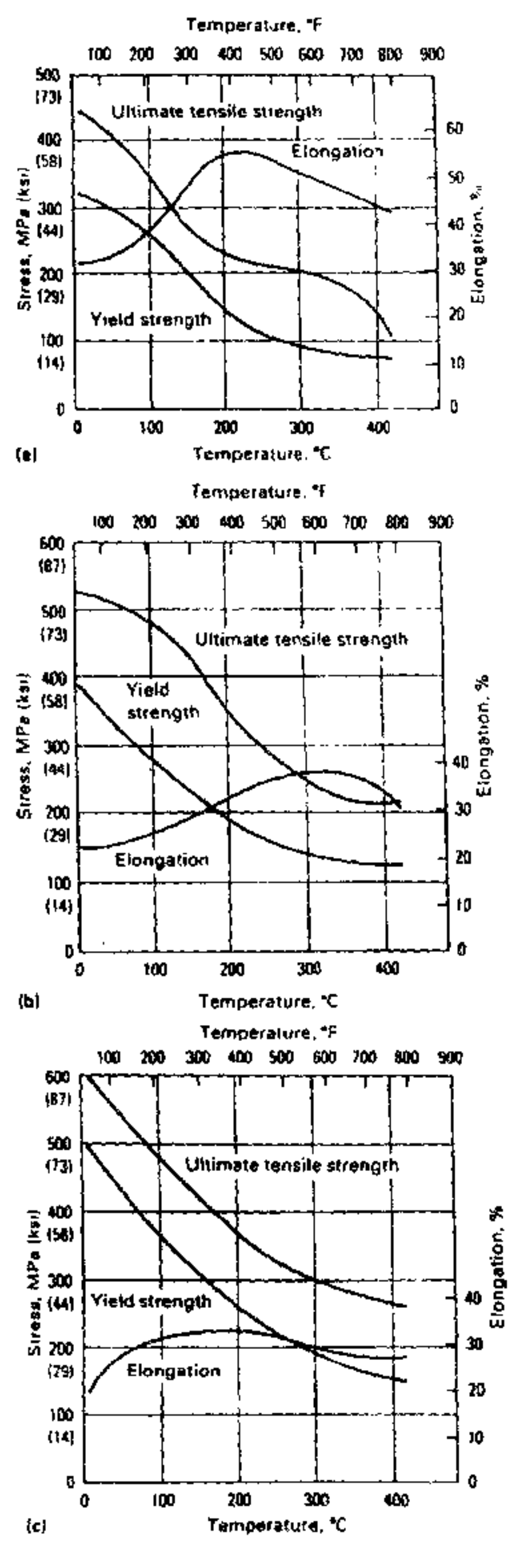


图 8-38 锆合金(a)Zr702,(b) Zr704,(c)Zr705 的抗拉性能与温度的关系

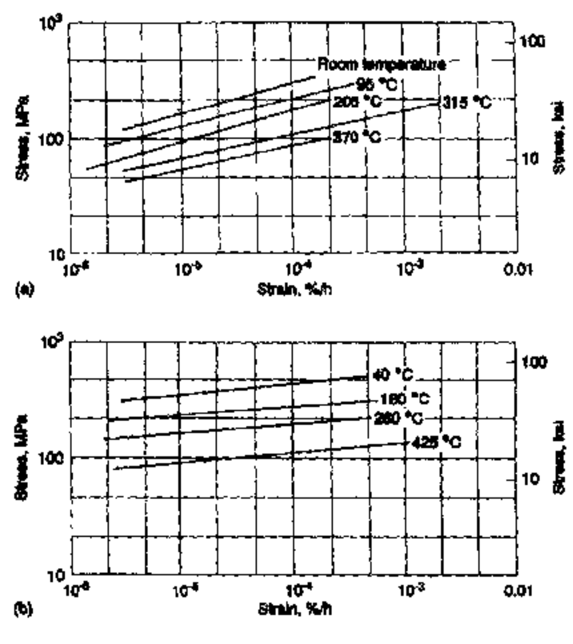


图 8-39 锆合金(a)Zr 702,(b)Zr 705,最小蠕变速率与应力的关系曲线

8.3.5 化学性能/腐蚀行为

锆是高度活性的,25℃对标准氢电极的电极电位为－1.53V。它对氧有强亲和力,在一种含氧介质中,室温或低于室温下锆与氧反应,在其表面生成一种附着的保护膜。这种膜是自医性的,可在达 300℃的温度下保护基体金属免受化学及机械侵蚀,因而锆又是一种高耐蚀金属。

许多工程金属,如铁、镍、铬及钛产生变价金属离子。锆在其氧化物和许多其它化合物中主要是四价,它的非四价化合物非常少。锆化学性质的特征是难以达到少于四价的氧化态。该特征加上高的氧亲和力会使锆甚至在高还原性介质,如盐酸和稀硫酸中形成保护性氧化膜。在这些条件下,普通金属及合金可能生成低保护能力或无保护能力的次等氧化物或其它化合物。

此外,恒定价的金属离子意味着稳定性。在许多应用中这是一个重要要求。例如,$ZrCl_4$ 用作一些反应中的催化剂,如石油裂化及乙烯

聚合。而且锆还可维持某些化学制品的稳定性，如过氧化氢，可变价离子是过氧化氢普遍分解的催化剂。

在少数介质如氢氟酸、浓硫酸及氧化性氯化物溶液中，锆的表面难以生成保护性氧化膜。因此，锆不适合用于处理这些介质或需要保护措施。

· p. 446 ·

在大约200℃的空气中，锆生成一种可见氧化物。温度达540℃以上时，氧化速度高到足以在锆上产生一种疏松的白色鳞皮。温度700℃以上时，锆可吸收氧，长期暴露后脆化。

锆与氮的反应较与氧反应慢。清洁的锆在超纯氮中约900℃时开始氮化物反应。若使锆完全氮化则要求1300℃。氮中有氧或金属表面存在氧，可增加氮化速率。

锆的氧化膜一直到760℃均能有效地阻碍氢的吸收。若氧化膜完整的话，则在全氢气氛中在310℃才开始吸收氢。当超过了氢的溶解度极限后，因形成锆的氢化物而使锆最终变脆。于760℃以上长时真空退火可从锆中除氢。

锆在大约1000℃的NH_3中、300—400℃的大多数气体（CO，CO_2和SO_2）中以及在大约200℃的卤素中均是稳定的。

锆在某些熔盐中耐蚀。在1000℃以上的氢氧化钠熔体中非常耐蚀。对氢氧化钾也有相当耐蚀性。锆在硝酸盐中的氧化性能与空气中相似。

锆能抗某些熔融金属，但熔融金属中的杂质如氧、氢或氮影响其耐蚀性。在600℃的液态铅中，800℃锂中，100℃汞以及600℃钠中，锆的腐蚀速率小于25μm/年。已知侵蚀锆的熔融金属是锌、铋及镁*。

· p. 447 ·

8.3.6 应用

8.3.6.1 核能

反应堆应用特征

主要是因为纯锆（即无铪的锆）对热中子吸收率低[1]，故很早就开始在核反应堆中锆合金应用。事实上，Zircaloy-2和Zircaloy-4以及Zr-2.5Nb（化学成分参考8.3.2节表8-18）作为燃料元件的基本结构材料用于堆芯结构中。俄罗斯型水冷堆（VVER和RMBK）主要用Zr-1Nb。

就量来说，目前最重要的是沸水堆（BWR）的轻水堆（LWRs）和压水堆（PWR）之燃料组件（FAs）中用的Zircaloy-2及-4。这些反应堆中应用锆合金相关的工作条件示于表8-22。

· p. 448 ·

本丛书10B卷7章中Lemaignan及Motta也详述了锆在核能中的应用。

BWR燃料组件中主要由锆合金制造的元件是：

——燃料棒套管；

* Zr的宏观热中子截面为0.18barns，Zircaloy-4为0.22barns，Hf为113barns（Schemel，1977）。

——FA 结构的定位格架，水棒（water rods），水道（water channels）；

——燃料组件的通道外壳（channel boxes）。

在 PWR，燃料组件中，则有：

——燃料棒套管；

——FA 构架的定位格架和导向管。

表 8-22 与应用锆合金相关的某些典型反应堆参数

	PWR[a]	BWR[b]
包套的温度	290℃—350℃	286℃—290℃
系统压力	155bar	70bar
冷却介质	water	water+steam
水化学成分	2—4ppm H_2（加入的）	0.2ppm O_2（在水中）（辐射分解的）

a. PWR：压水反应堆。

b. BWR：沸水反应堆。

目前，锆合金的腐蚀性能对经济上合理设计和制造这些燃料组件来说是必需的。因长大和蠕变导致的尺寸变化也是重要的。而且，套管与裂变产物如由辐射过的 UO_2 燃料产生的碘或铯间的化学-机械交互作用也必须考虑。此外，力学性能如强度和延展性也要重视，但不是十分重要的。

可以预料，主要由快中子通量及能量密度表示的反应堆辐射对所有的工作行为参数有独特的影响。

由于不同水堆的化学性质不同，不同类型反应堆的腐蚀行为有所改变。在 BWR 堆芯的氧化性环境中，对材料性质必须采取特别预防措施以避免瘤状腐蚀。这种腐蚀与反应堆水中一定量的污物主要是氧化铜有关，可使燃料包套产生缺陷。在还原性环境如 PWR 及 VVER 堆芯中，均匀腐蚀可产生相当厚的氧化物。

正常情况下，氧化物生长主要由套管及冷却剂间界面处的温度所控制。已发现了一种“加速的”（均匀）腐蚀，这种腐蚀（材料显微组织一定的条件下）由快中子通量而不是由温度所控制。在这种加速条件下，氧化物有从元件上剥落的倾向，而正常情况下氧化物非常紧的附着在材料上。

当前，采用大约 100μm 厚度的氧化物以保证安全，防止燃料棒因腐蚀而产生缺陷。精确数值与包套表面实际热通量有关。

当锆合金发生腐蚀时，会使金属吸氢，腐蚀反应为

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \quad (8\text{-}4)$$

传统上，锆合金吸氢总量限于 500ppm 以下。但近来研究证明，吸收约 1000ppm 氢是可以接受的。

辐射导致的长大是锆合金核反应堆行为特征中的代表性现象。这种长大与合金显微组织织构有很强的依存关系。经验证明（Holzer and Stehle，1986），在高度燃耗时，燃料棒长度变化达 1%（图 8-40）。蠕变变形由工作温度及快中子能量密度所控制。在工作温度较低时，辐射影响大于温度的冲击。在大约 400℃时，工作温度的影响占优势。

· p. 449 ·

过去观察到大量燃料棒失效是由于燃料芯块-包套间反应（PCI），这种反应造成锆合金元件应力腐蚀破裂（SCC）反应，生成通过套管的典型裂纹。这种情况发生在能量变化时或变化后，这种变化是由于芯块导管径向扩展以及裂变产物如碘（或铯）的释放导致包套径向变形的结果。General Electric 成功地采用一种措施，即套管中加纯锆内衬来缓和这种

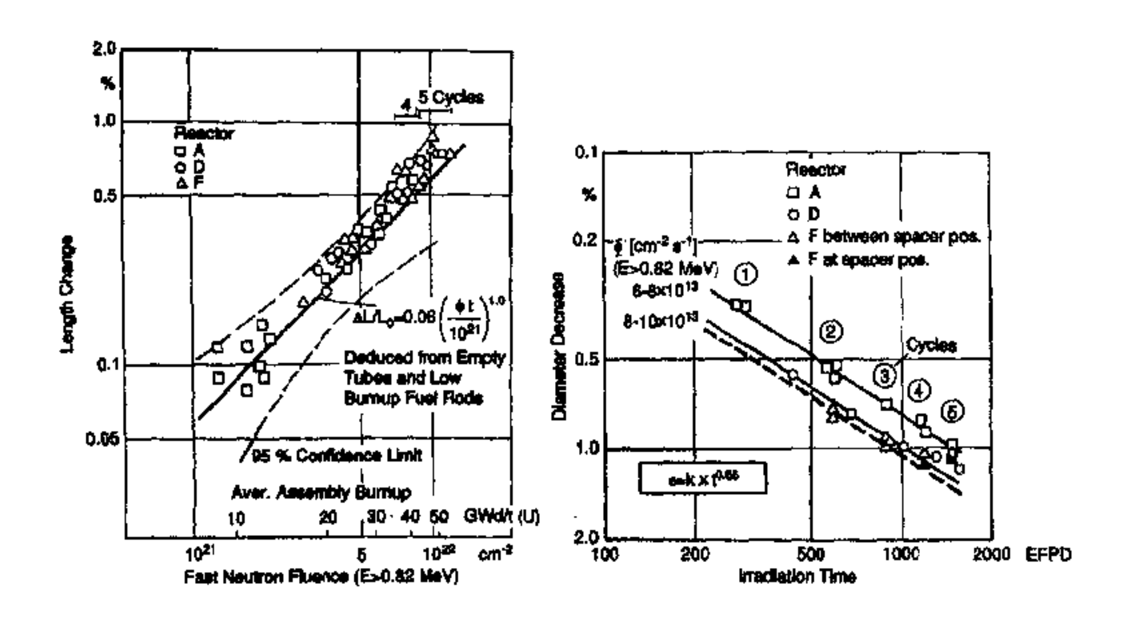


图 8-40　有预增压力的燃料棒 Zircaloy-4 包套管长度变化和直径减小(Holzer 和 Stehle,1986)

效应。另一些燃料设计为了同一目的也建议用合金锆内衬材料。研究工作尚未获得最佳解决方案。

制造

作为制造核类锆的第一步,自然界中结合在锆英石"砂"($ZrO_2 \cdot SiO_2$)中的铪必须清除,因为它有非常高的热中子吸收截面(见上面部分)。在西方世界,采用"液/液"萃取法分离铪,此法采用 Zr-和 Hf-$O(SCN)_2$ 在水中以及在一种有机溶剂(MIBK)中有不同溶解度来进行分离,或者用另一种方法,此法基于由熔盐中蒸馏(分馏)$ZrCl_4 \cdot HfCl_4$。在前苏联,分离采用 K_2ZrF_6 及 K_2HfF_6 分步结晶法。

在西方世界,用以 Dr. Kroll 命名的工艺还原出金属态的无铪锆。Kroll 首先开发了此工艺用于钛的生产(见 8.3.1 节)。用此工艺,镁将 $ZrCl_4$ 还原成海绵锆。俄国用电化学还原法生产她的大部分锆。

· p. 450 ·

这些步骤后,合金化、熔炼以及冷热加工等工序在世界上任何地方基本上以同样方式进行。熔炼采用自耗电极,与钛用的工艺相似(8.2.3.2 节)。常用三次熔炼,即增加两次重熔,主要是去除残留的微量 $ZrCl_4$ 以获得非常高纯度的锆。

由这些制造步骤所得到的主要加工产品为:

——管材,用作 LWR 燃料组件中的燃料棒包套、导向管、水棒以及有时作定位格架箍,在 HWRs 及 RMBK 反应堆中作压力管;

——薄板及厚板,用作所有类型水反应堆的定位格架、水道、燃料棒束的通道外壳及其它结构件;

——棒材,主要用作燃料棒端塞。

图 8-41 表示获得上述各种加工产品的不同制造工序示意图(Weidinger,1983)。

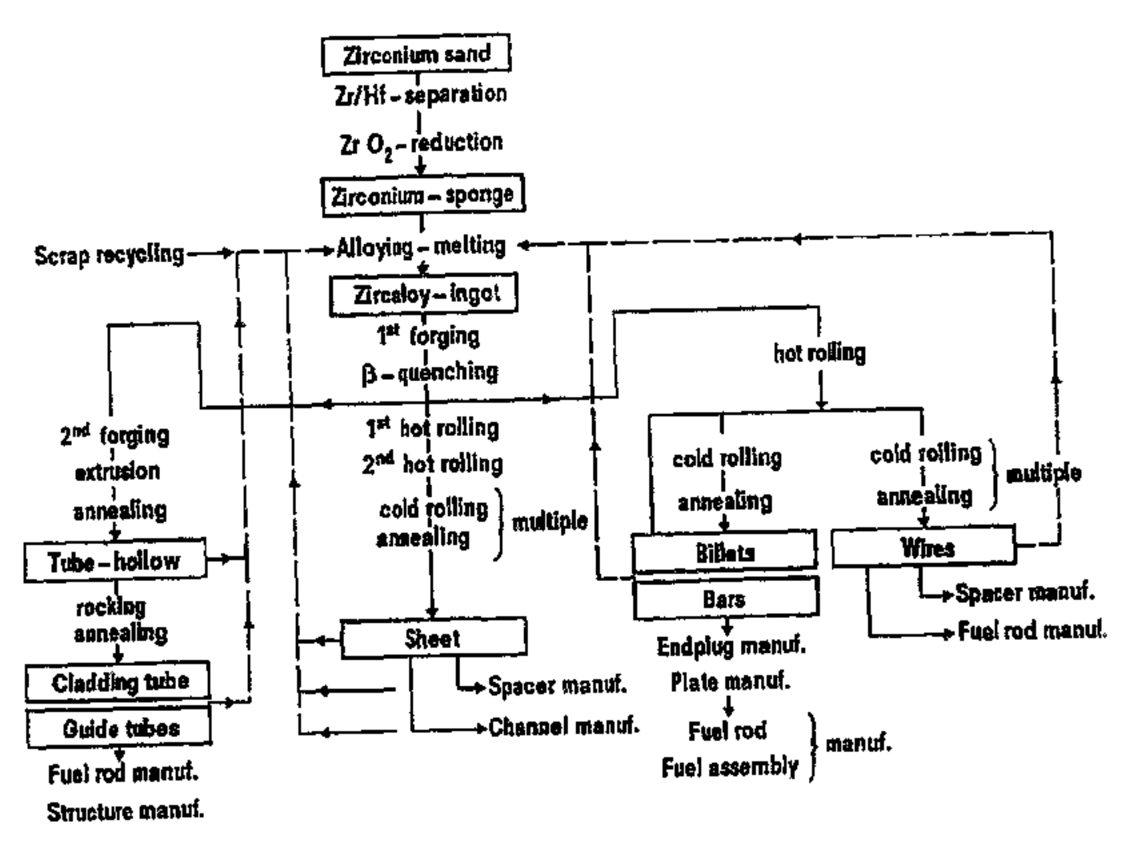


图 8-41 核能应用的锆合金工艺示意图(Weidinger,1983)

从合金化到制成锆零件的最后工序之间全部特定的加工工序对腐蚀行为来说是相当重要的。应提出三类基本影响:

——化学成分及化学均匀性。所指的不仅是主要合金元素,而且也包括碳和硅等某些杂质元素;

——沉淀相:尺寸,尺寸分布和化学成分(图 8-42)(Garzarolli 和 Stehle,1987);

——锆基体的显微组织,包括晶粒尺寸及织构(晶粒的位向)。

· p. 451 ·

第一及第三项也强烈影响尺寸行为(长大及蠕变)以及强度和延展性。更确切地说,织构明显影响锆合金的 SCC 敏感性,因此在能量变化(滑坡)条件下(power ramp condition),织构对燃料棒的 PCI 行为有重要影响。图 8-43 表示核反应堆组件中锆及铪的用途。

几年前开发了高质量保证措施及工艺以及显示质量控制方法效果的产品,有一些需要修改以迎合目前提出的要求,尤其有关提高腐蚀性能的要求。对改善腐蚀性能的要求日益增强已导致开发了新型的精确的合金成分以及制造这些新合金的新方法。Westinghouse 提出了一种 Zr-1Nb-1Sn 合金并采用一种非常特殊的称之为“ZIRLO”的处理。Siemens 采用一种“Duplex ELS 0.8 cladding”技术,套管外侧是 Zr-0.8Sn 合金,以改善耐蚀性而不恶化机械强度。其他燃料设计师会很快采用进一步改型的或者是新型的锆合金。

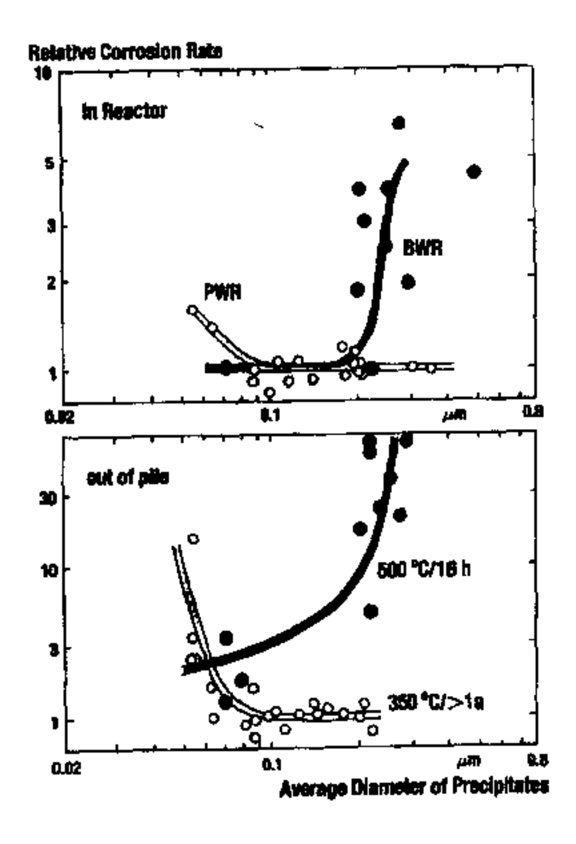


图 8-42 Zircaloy 的腐蚀与金属间相沉淀产物尺寸的关系(Garzarolli 和 Stehle,1987)

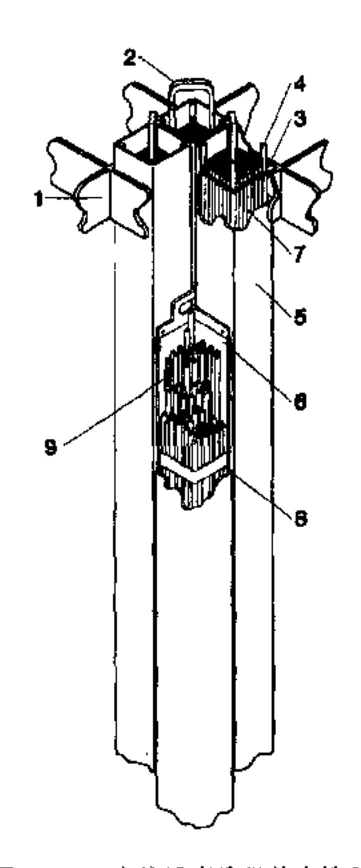


图 8-43 在核反应堆组件中锆和铪的互补应用。(1) 不锈钢燃料组件导板,(2) 不锈钢燃料组件端环,(3) inconel 膨胀弹簧,(4) Zircaloy-2 端塞,(5) Zircaloy 燃料通道,(6) 铪控制片,(7) Zircaloy-2(常有纯锆内衬)燃料棒,(8) Zircaloy-4 定位带,(9) 二氧化铀燃料芯块

这些发展使得锆合金材料生产厂家难以生存,因为在一个几乎停滞的市场中,各种材料和工艺日益增加。

· p. 452 ·

8.3.6.2 工业上的应用

30 多年来,锆、锆合金和锆的化合物已开发了多种应用。锆英石是一种重要的难熔材料,用于许多有磨损和高温的条件下,它在铸造工业中作为基本的模型材料并用作浇包的出铁口。

加入氧化钇或氧化钙使氧化锆稳定化可生产高性能陶瓷,它们可用在要求严格的场合如氧敏感元件中的固体电解质、高温燃料电池、陶瓷管、挤压模、绝缘纤维、珠宝中金刚石的代用品等。

其它锆化合物的应用基本上源于锆与羧基络合的能力并生成不溶的有机化合物。碳酸锆铵提高铜盐在棉布上杀霉菌的作用;碳酸锆铵和醋酸锆已用于织物防水;在鞣革中用新制备的硫酸锆溶液代替铬溶液;硫酸锆及六氟锆酸钾用于毛织物的耐火处理;碳酸锆用

作油漆干燥剂；某些抗汗剂产品含有四氯羟基(tetrachlorohydrex)甘氨酸铝锆。

由于其活性，锆用在军事器械部门，包括爆炸起爆剂成分、定时引线、跟踪装置及自燃榴霰弹，并用作真空管去气剂及惰性气体干燥箱去气剂以及作为照相闪光灯和激光激发用碎箔。锆合金化应用包括铌-铌超导体，航空、航天工业的钛或铌合金，铜合金的强化。当前，有积极的规划去开发用于可充电池及储氢材料的锆合金。锆及其合金作为结构材料日见增多，用于制造罐体、反应器、热交换器、泵、管道系统、阀门以及化学品制造工业(PCI)搅拌器。下节将更广泛地讨论。

1940年，Gillet 发现锆在强酸及强碱中耐蚀，在 Dr. Kroll 发明了锆的商业生产工艺后的1946年也肯定了这种耐蚀性。在这方面，锆胜过其它高性能材料如钛、钽、玻璃及聚四氟乙烯，因为以上这些材料均被强碱所侵蚀。早期以及后来的工作使锆能用于解决20世纪50年代以来现代工艺中的腐蚀问题。

现代工艺强调低成本(原材料，运转，维修)、高效率、高质量、多品种和可选择、安全以及环境保护。这些要求常常是必要的，因为现代工艺在高温高压且有催化剂的条件下进行。因此，CPI 要使其技术现代化，工艺环境可能成为更具腐蚀性，因而要求更耐蚀的设备去克服这些问题。

• p. 453 •

腐蚀问题仍然是指工艺装备遭受可见的极度腐蚀，在产生这种腐蚀的情况下，工艺装备变为不安全且要求修理或更换。

今天，腐蚀问题有更广泛得多的含义，因为更逐渐的关注效率、质量及环境，甚至在工艺装备未显示任何可见的损坏时可能仍存在腐蚀问题。例如，316L 型不锈钢装置以50μm/年速度腐蚀，可以认为这种速率低，但每1000m^2面积每天释放出大约700g 铁、175g 铬、110g 镍和20g 钼到产品、工艺介质或环境中。虽然这种排放量低，但可能是不希望也是不能接受的。它们降低了精细化工产品、药物、食品和肥料的质量。它们可能使某种催化剂中毒而降低工艺效率并使某些化学品，如过氧化氢催化分解，此外，它们可能对环境有害。

锆不仅耐蚀且无毒，它与许多腐蚀剂相容。对普通金属及合金来说，无机酸是最具腐蚀性介质，锆在四种无机酸中的耐蚀性在图8-44—8-47中说明。

CPI 已认识到锆在解决腐蚀问题上的优点。Dr. Kroll 预料锆会用于 HCl，因为 HCl 是普通金属最难对付的酸之一。已制定了许多 R & D 计划去评价锆在苛刻条件下的应用(Gee 等，1949；Golden 等，1952，1953；Lane 等，1953；Gegner 和 Wilson，1950)，并已证实锆是可应用于 CPI 的最耐蚀材料之一(Yau 和 Webster，1987)。

然而，锆的优点远不止如此。它重量轻，热导率高并有足够强度。它无毒且有生物相容性。因此，它不仅只是用于解决腐蚀问题，而且也能应付当前社会/经济的挑战。

• p. 454 •

锆最早的应用之一是尿素生产领域。一些锆容器及热交换器已使用了30年且仍无腐蚀迹象。在近代工艺中，用 NH_3 与 CO_2 反应生成氨基甲酸铵随后脱水来生产尿素。为了有高的转变速率，反应需在高温高压下发生。反应物质，尤其是氨基甲酸盐溶液对不锈合金是高度腐蚀性的，除非注意喷入氧使其钝化。实际上，为了控制不锈钢装置的腐蚀，在尿素工厂已多年普遍用注氧法，但注氧有一定缺点：

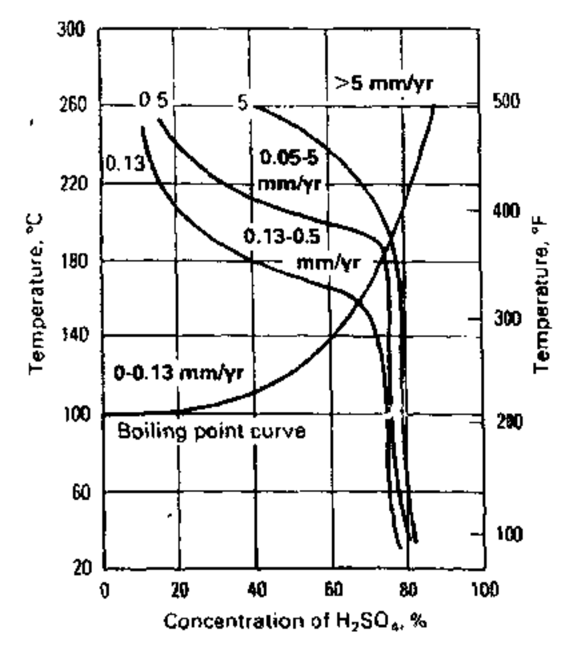


图 8-44 锆在硫酸中的等腐蚀曲线

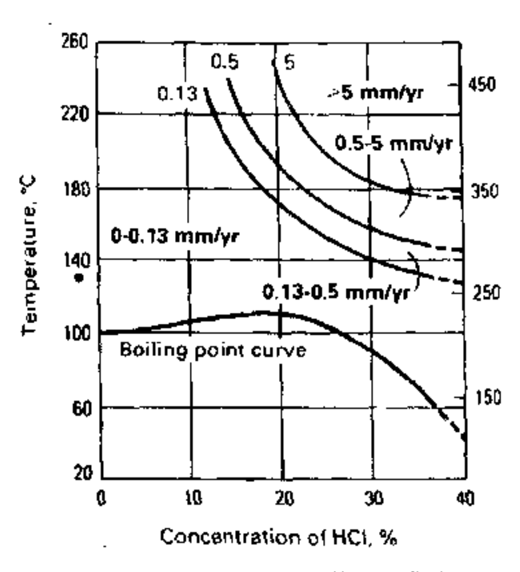


图 8-45 锆在盐酸中的等腐蚀曲线

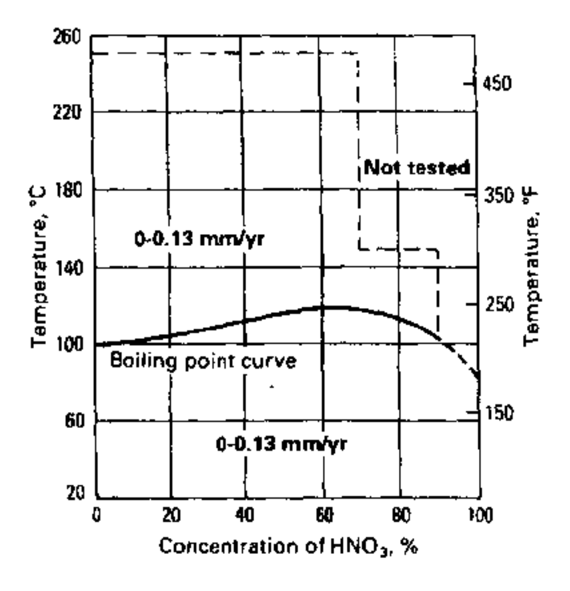


图 8-46 锆在硝酸中的等腐蚀曲线

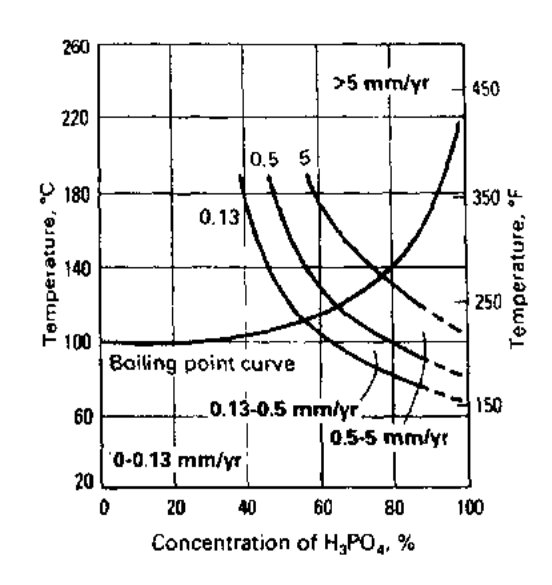


图 8-47 锆在磷酸中的等腐蚀曲线

——由于增加了泵使成本更高；

——工厂效率降低；

——因有生成爆炸性气体混合物的危险，因而存在更大的安全问题；

——当中断喷氧时，不锈钢耐蚀性差。

安全问题是实际存在的，因为不锈钢装置爆炸已发生过几次。此外，在肥料中存在重金属离子日益引起人们关注。近几年来，尿素生产中用锆又有了兴趣，例如开发了有锆内衬的不锈钢管作氨基甲酸盐的分解器及/或冷凝器。

锆是用甲醇和一氧化物合成生产醋酸的一种重要材料。该技术已研究了40多年。但只是在20世纪70年代结构材料腐蚀问题能对付时,此工艺才商业化。在此技术中,反应必须在有碘化物作为催化剂并于高温(150－200℃)高压下才能进行。制得的粗酸首先分离催化剂,然后在一共沸蒸发器中脱水并提纯,最终产品为高纯醋酸,可用于食品和制药工业。在这里,所有导致不锈合金腐蚀问题的因素是存在的。工艺装备必须采用可能得到的最耐蚀材料,如锆及其合金来制造。Zr 702及Zr 705是制造用于醋酸设备关键部分的标准材料,并且近几年来,当不锈合金在醋酸应用中失效后,正在由锆所取代。

· p. 455 ·

用甲基甲酸酯水解,如Leonard/Kemira工艺生产甲酸是另一种需要锆的现代工艺。甲酸是高度离子化的,因而较醋酸更具腐蚀性。中等强度的热甲酸可严重侵蚀不锈钢。存在一定杂质并在传热条件下的镍基合金可能高速腐蚀,在甲酸中钛的特性可能受次要因素如充气的影响。

在Leonard/Kemira工艺中,CO气体在有催化剂时与甲醇接触,在反应器中生成甲基甲酸酯。甲基甲酸酯在有催化剂存在时脱水得到甲酸及甲醇,然后蒸馏分离,甲醇循环使用。下述因素如高温、高压和存在水及催化剂使普通材料,如玻璃内衬、树脂和塑料涂层以及不锈合金不适宜作此工艺的结构材料。证明了锆是在此工艺主要设备中能采用的最经济的结构材料。

锆已用于制造双氧水H_2O_2。该生产过程包括酸性的硫酸盐电解,具有非常强的腐蚀性。在一段时期,石墨是此工艺的标准材料。在Washington和Vancouver的FMC工厂中,发现锆优于石墨。FMC用锆设备生产了浓度达90%的H_2O_2,热交换器的平均无维修寿命为10年。而石墨交换器在工作12--18个月后失效。石墨装置失效是由于加入的35% H_2SO_4溶解掉石墨粘合剂,形成多孔状态因而最后导致失效。

过氧化氢正成为优选的氧化剂,因为对环境来说,它是安全的。它已进入许多工业应用领域,其消耗快速递增。但这是一种不稳定的化学制品。可因许多重金属离子而催化分解。分解反应是浪费性的,且可能起火或爆炸。一定的过氧化物溶液也是腐蚀性的。锆是高度抗多种过氧化物溶液的非常少数金属之一。它不产生活化离子去催化分解过氧化物。因此它对许多过氧化物的应用有吸引力,如纯H_2O_2的生产和装卸、纸浆漂白、废物处理等。

锆在过氧化物生产中的实践使FMC用锆外壳和管道的交换器代替石墨热交换器,在丙烯酸薄膜和纤维生产中应用。在这种应用中,温度达150℃而硫酸浓度高达60%。

· p. 456 ·

另一种含有H_2SO_4的主要应用与制造甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸有关。在Texas Dear Park的Rohm和Haas工厂中,生产系统包括锆制造的压力容器、反应罐、热交换器、管道系统、泵及阀门。20多年前建的一套锆装置仍在服役中。

在制造丁醇时,锆广泛用于罐内部零件和再沸器。工作条件是沸腾或稍高于沸腾温度的60%—65%H_2SO_4,在反常的高浓度条件以及存在如Fe^{3+}这类杂质时,锆也遭受腐蚀。但它已用于硫酸回收及再循环系统,在此系统中无氟化物且酸浓度不超过65%。锆的另一主要应用是铁与钢的酸洗,此时用5%—40%的热H_2SO_4。

进一步的应用包括生产浓缩的HCl及含HCl的聚合物。锆加热器、泵及搅拌器已用

于偶氮染料偶合反应达15年以上。除了在这种介质中非常耐蚀外，锆不会沉积出不希望有的、会改变染料颜色及影响稳定性的盐类。在HCl中的另一些应用还有在食品工业中使纤维素分解以及在HCl和氯化溶剂中进行的氯乙烯聚合。

从成本观点看，作为生产氢过程中HI分解器的材料，已肯定锆及锆合金有最好的前景。从室温到300℃，它们耐HI介质(气体或液体)的侵蚀。大多数不锈合金仅在低温才有适当的耐蚀性。

人们对于将锆用于HNO_3装置已日益感兴趣。例如，由于对安全性高度关注，选择锆作为重新加工已耗核燃料的关键设备材料。

在大部分有HNO_3的工艺中，不锈钢作为主要材料已使用数十年，在那时，锆与HNO_3间极佳的相容性并不认为是必需的。当20世纪70年代晚期硝酸生产厂家开始使其技术现代化时，情况发生了变化。

按传统工艺，HNO_3是用空气通过铂催化剂使氨氧化来制取。所得到的氧化氮进一步氧化成二氧化氮，然后吸收于水中成HNO_3。用此工艺生产出高达65%浓度的酸，再用一种脱水剂蒸馏稀酸以达到更高浓度。

20世纪70年代以前，双压工艺是生产HNO_3的主要方法。一种典型的双压工艺采用大约500MPa的转化器和大约1100MPa的吸收器。70年代晚期，Weatherly Inc采用了一种在1300—1500MPa压力下工作的单压工艺，该新工艺的优点是

——由于工作压力更高而生产率更大；

——设备较小因而成本更低；

——更高的能量回收能力。

该新工艺在1979年首次得到应用。在那时，Yazoo城的Mississippi Chemical为了达更大的生产率及更高的能量效率，采用一种新的压缩机系统以增加压力来改造他们已有的工厂，在此时发现了严重的腐蚀问题。

· p.457 ·

改造之前，冷凝器由304L型不锈钢管板及329不锈钢管制造。在以前的工作条件下，冷凝器有些腐蚀，采用堵塞管道以及每三至四年更换组件的办法来处理。改造后不久，由于工作温度达200℃，压力达1035MPa，10%的329型不锈钢管发现泄漏，所以冷凝器用310L型不锈钢组件替代，而这些组件在工作13个月后也不得不更换。这样，又用新改进了的329不锈钢管的原型冷凝器取代310L组件。基于这种情况，Mississippi Chemical开始寻找代用品。

为解决这个问题，TWC对许多新型不锈钢和锆在204℃温度、浓度达65%的溶液中进行了高压釜试验。结果证明，对单压工艺来说，锆是唯一适宜的材料。锆试样的腐蚀速率恒低于25μm/γ。第二阶段是试验使用中的锆管，几支锆管安装在重新装配的不锈钢冷凝器内，13个月后进行破坏性检测，无腐蚀迹象发现。锆管然后安装在另一冷凝器中一年，再次证明无腐蚀迹象存在。

因此，Mississippi Chemical用锆管及锆/304L不锈钢爆炸复合的管板制造的冷凝器取代不锈钢冷凝器。该装置有18km以上的锆管。自从1984年以来锆装置已使用并已显示出较不锈钢装置的优越性。此后，已为其它HNO_3生产厂家制造了几个锆冷凝器。

单工艺工厂不是唯一的用锆解决腐蚀问题的工厂，有些工厂采用一种蒸馏工艺，即增

加一个再沸腾器使酸流通过，并使其进入一蒸馏罐以驱除水份使酸浓缩。1982年，Union Chemicals更换了两个蒸馏罐的底部和两个再沸腾器的管组件。罐的较低部分的部件原用304L型不锈钢制造，出现了腐蚀问题。用钛作过尝试，但也失败了。虽然玻璃衬里的钢未见304L型不锈钢和钛所经历过的腐蚀问题，但发现其保养费用是不可接受的。锆使耐蚀性明显改善而无外加的保养费用。它也解决了再沸腾器中的腐蚀问题。在安装锆管组件之前，304L及钛管组件均在不到18个月的运行时间内失效。

采用特殊的设计和制造，锆在高浓度HNO_3中对SCC的敏感性可抑制。例如，以色列一个化工厂在U形管冷却器中用锆管处理浓度在98.5及99%之间的已漂白的HNO_3。该装置使酸从70—75℃冷至35—40℃。以前，U形管冷却器用铝制造，在2至12周内失效。而该锆装置已工作超过两年，一天24小时，一星期工作六天。

锆的一个独特应用是用于HCl或H_2SO_4和碱溶液间轮回使用的工艺。一个公司用锆更换了铅及砖衬里的碳钢反应器容器，因为反应是在热H_2SO_4及苛性碱之间交替进行。该容器已用数年而无腐蚀问题。

· p. 458 ·

在高于150℃的氯化碳氢化物的环境中，锆蒸馏罐证明是适用的且经济上合理的。该罐用来取代老式砖衬里罐，老式罐因腐蚀需要频繁修理，因而带来高的保养费用并使工厂停工。

在锆的萃取工艺中，应用了几种腐蚀性化学物质，包括甲基异丁酮、HCl、硫氰酸铵、H_2SO_4和二氯化氧锆，已发现锆经得住该制造过程的严峻考验，可用下述五个例子说明。

- 用于输送工艺化学物质的泵是主要的失效部件。各种材料，包括不锈合金、塑料和高硅铸铁均试验过，但每种材料在这种严酷的使用条件下均有其局限性。全部湿泵零件改用锆后，最早的一台已运转了5年多而无腐蚀迹象。
- 对用于有同样工艺化学物质的热交换器来说，锆管替代了有失效倾向的不渗透石墨管。最早的锆热交换器已用了七年多无腐蚀迹象。
- 蒸汽分离塔(Steam stripper columns)由呋喃树脂改用锆。塔工作温度105℃时塑料会脆化并开裂，这些装置的失效会造成昂贵的泄漏。相反，锆塔无需因材料失效而带来的维修。
- 锆用于静电沉淀器中。安装该沉淀器是为了净化由转窑放出的腐蚀性气体。发射电极和所有暴露在硫酸铵及气态氯化物这类工艺蒸汽中的固定件由锆制造。发射电极加有45000V电压。
- 初步氯化洗涤塔的几个部件由塑料改用锆。塑料部件几乎每6个月要更换，锆代用品估计可延长到25年以上。

如以前所提到的，锆无毒且与生物相容。由于它在许多介质中低腐蚀速率，因而是制造用于食品加工、精细化工生产以及药物配制用设备的理想材料。锆及其合金甚至适合于在某些方面植入人体。

锆的其它应用包括暴露于热水中的热交换器、高强或轻质合金的包套以及从废料中回收有价值的化学物质。

锆是实验室设备如坩埚及高压釜的一种极好材料。锆坩埚已取代铂坩埚处理一些熔盐;氧化了的锆及锆合金非常适用作暴露在高温腐蚀剂中的绝热衬垫和测量装置。

8.3.7 结论及展望

锆具有一系列不平常的特征,包括:

· p. 459 ·

——对热中子有高的穿透能力。

——锆是能抗强酸、强碱以及许多盐溶液和熔盐侵蚀的非常少数的金属之一。

——锆无毒且生物相容。

——锆有足够的强度。

——锆具有相当低的密度、高的热导率及低的热膨胀系数。

——锆可用常规方法制成几乎任何形状的制品。

——当表面区域大时,锆是活泼的。

——锆与许多元素生成稳定的金属间化合物,并与碳、氮等反应。

由于这些特征,锆及其合金已开发用于核能和许多工业中。这些应用有核反应堆的燃料包套和压力管道、化工厂工艺装备、超导材料、电池合金、储氢合金、军械、植入材料及消费品。

但仍有一种感觉认为锆是奇特且昂贵的金属。如 8.3.1 节所提到的,锆实际上是丰富的。在地壳中,它较许多普通元素如镍、铜、铬、锌、铅和钴更丰富。锆及其化合物的价格多年来相当稳定,与其它高性能材料相比有非常强的竞争力。对锆及其化学制品来说,未来的岁月中存在着大量增长的机会。

对扩展锆市场来说,重点仍必须开发非核应用。除了少数个别情况外,在可预见的未来,核工业不能作为使锆增长的代表性工业。

8.4 铪

8.4.1 历史

1911 年,G. Urbain 宣布,在分离了稀土的镥-镱部分后残留的残渣中发现了一种新元素,他命名其为 Celtium。然而无人能制得有足够数量及纯度的该元素以证实其存在。发现铪(hafnium)的荣誉归于 D. Coster 及 G. von Hevesy,他们于 1932 年在锆矿石中检测到此元素。命名铪是纪念在 Hafnia 市(Copenhagen 的古名)发现该元素的。

铪总是在锆矿中发现,其中含 1%—6%铪,只有一种在 Scandinavia 发现的矿物——钪钇石中含有多于锆的铪。锆英石及斜锆石是生产这些元素的两种重要矿物。

铪的存在被锆掩盖了 130 多年。铪与锆大部分性能极其相似是它迟发现的原因。所有元素中,锆和铪是两个最难分离的元素。实际上已提出并研究了数百种技术来分离它们。在西方,采用两种商业上重要的技术,其一是用一种甲基异丁酮-硫氰酸溶液从盐酸溶液中液-液萃取铪(Stickney,1959);另一种是从溶解在熔融卤素溶剂中的混合四氯化物中萃取蒸馏四氯化铪(Besson 等,1976)。

• p. 460 •

分离锆和铪是使这些金属在核技术中应用的关键。不论它们的化学性质是如何非同寻常的相似，锆和铪在热中子吸收截面方面是显著不同的。铪吸收热中子几乎为锆的 600 倍以上。因此，在反应堆芯上用锆作为结构材料要求铪含量低(<100ppm)，另一方面，铪又用作核裂变控制棒材料。

8.4.2 一般特征

铪基本上以元素形式应用。只有有限的铪基合金讯息(Nielson，1980)，如 Hf-Ti 及 Hf-Zr 合金，但这些合金未商业化生产。此外，它们全是基于 α 结构再加有少量固溶强化剂如氧和锆。

铪是作为锆生产的一种副产品而生产的，因而不可能大量得到。这就使铪被限制在需求数量很大的应用场合之外。但也有不需要大体积的适当用铪场合，如合金化、立体声耳机和等离子弧切割工具的工作割嘴等。

商业上，铪制成海绵块、粉末、板材、棒材、线材和箔材。

8.4.2.1 物理性能

铪是有亮银色光泽的重质可延展的金属。虽然化学上与锆极类似，但铪的物理性能有几个不同点：铪密度两倍于锆，相变温度更高，熔点更高和高得多的热中子吸收系数。表 8-23 中示出了铪的某些物理性能。

表 8-23 铪的物理性能

原子序数	72
相对原子量 A_r	178.49
熔点	2500K
沸点	4875K
密度	13310kg/m^3
热导率(298K)	23.0W/(m·K)
线膨胀系数 (273—1273K)	$5.9\times10^{-6}K^{-1}$
比热(298K)	117J/(kg·K)
蒸气压 (2040K)	10^{-5}Pa
蒸气压 (2080K)	10^{-4}Pa
电阻率(298K)	0.351μΩ·m
热中子俘获截面	10 400fm^2 (104 barns)
晶体结构 α 型	密排六方(h.c.p.)
晶体结构 β 型	体心立方(b.c.c.)
α—β 转变温度	2033K

8.4.2.2 合金化行为

只开发了非常有限的铪基合金，铪中加入 20%—27%钽和 2%钼显示了极佳的抗氧化性能。

8.4.3 加工/制造

杂质含量低，即低于 500ppm 氧的铪是可延展的。加工性能很好，可用加工锆的同样方法加工。但由 α 相到 β 相的转变温度高达 1760℃，所以对铪来说，所有加工操作均在 α 单相区内进行。此外，在温度一定时，密排六方结构(α 相)的强度高于体心立方结构(β 相)的强度，因而加工铪的温度较加工锆的温度高。铪的典型锻造和热轧温度分别为 1100℃和 900℃。当氧含量从 500ppm 增至 1000ppm 时，可加工性明显降低，若含氧量更高，则更适合在更高的 1100℃温度下轧制。

虽然铪的氧化不如钛或锆迅速，但在空气中加热厚坯(>1.27mm 厚)时，尽可能使加

热温度最低、加热时间最短。高度坚韧的氧化皮必须用切削、磨削、喷丸或在硝酸-氢氟酸槽中酸洗等方法清除。

铪的冷加工及温加工能力明显比锆差，铪应以一系列多道次小压下率(5%至7%压下率)进行冷轧以防穿晶的鱼骨状裂纹，当总应变达25%—35%时，进行退火。

薄坯料退火常在真空或惰性气体下进行以防污染。铪的再结晶温度范围是700—800℃，在845℃短时热处理可去应力，925℃处理可达到完全退火。

8.4.4 力学性能

铪是相当硬的金属，当铪冷加工约25%—35%时必须退火。为使该金属加工时有适当的延展性，则要求含氧量低达500ppm，该值相当于使锆难以加工时的含氧量之1/4。表8-24中示出了铪的典型力学性能。

表8-24 完全退火的铪制品的典型力学性能

	试验方向	极限抗拉强度(MPa)	屈服强度(0.2%残余变形)(MPa)	伸长率(%)
棒				
室温	纵向	480	240	25
315℃	纵向	310	125	40
板				
室温	纵向	470	195	25
室温	横向	450	310	25
315℃	纵向	275	125	45
315℃	横向	235	165	48
带				
室温	纵向	450	170	30
室温	横向	450	275	30
315℃	纵向	275	95	45
315℃	横向	240	165	50
常规性质				
杨氏模量(室温)		135GPa		
冲击强度(附V型切口，室温)		0.37kg·m		
蠕变强度(纵向)				
(最小速率10^{-6}/h，315℃±55℃)		160MPa		
2×10^7周期下的疲劳强度				
无缺口(室温)		190MPa		
带缺口(室温)		135MPa		
无缺口(370℃)		120MPa		
带缺口(370℃)		85MPa		

8.4.5 化学性能/腐蚀行为

铪与锆的离子半径几乎相等，这是由于镧系收缩之故。两元素同为4价，所以铪的化学性质与锆类似。

铪像锆一样，是少数能抗强酸及强碱的金属之一。但它在水及蒸汽中、熔融碱金属中以及空气中的耐蚀性优于锆和锆合金。例如，在一种标准腐蚀试验中(360℃水，3.9MPa

压力)，锆合金增重比铪高 4.5 倍。

在碱性溶液中发现了铪与其它工程金属间抗蚀性的一个主要区别；热力学数据表明，在碱水中金属表面能生成稳定的氧化铪(Ayer 等，1987)。大多数工程金属依靠亚稳氧化物或存在一种阻蚀剂才能抗碱溶液。所以，证明铪在碱溶液中优于大多数工程金属。实际上，已发现铪适用于处理含苛性钠和过氧化钠的热滤液。

在其化合物的水溶液中，铪常为 4 价。在稀酸中，它缓慢水解并聚合，水合的氧化铪从大约 pH 2 的水溶液中沉淀出来。碳酸铵铪及碳酸钾铪络合物是少数在中性或微碱性水溶液中具有很大溶解度的无机化合物。

• p. 462 •

高温下，铪对氢、氧、碳和氮亲和力强。铪与氢在大约 250℃时缓慢反应，而在大约 700℃时反应迅速；在约 400℃时与空气或氧反应；大约 500℃时与碳反应，而与氮反应则要在大约 900℃的温度下进行。所生成的氢化物、氧化物、碳化物和氮化物使延展性降低。实际上，这些化合物是使人感兴趣的且是有用的。例如，吸氢是一可逆过程，用氢化物生成、破碎和去氢工艺使铪金属块转变成粉末而很少污染。二氧化铪，氮化铪和碳化铪是稳定的难熔化合物。事实上，碳化铪是已知的最耐热的二元化合物。表 8-25 示出了几种难熔金属及它们化合物的熔点。这些性质使铪在各种工业中找到许多独特的应用。

表 8-25 挑选的难熔金属和它们化合物的熔点

材料	熔点(℃)
W	3410
Ta	2996
Nb	2468
Zr	1845
Hf	2222
WO_3	1473
Ta_2O_5	1800
Nb_2O_5	1780
ZrO_2	2715
HfO_2	2812
WN_2	>400(在真空中)
TaN	3360
NbN	2573
ZrN	2980
HgN	3305
WC	2870
TaC	3880
NbC	3500
ZrC	3540
HfC	3890

在熔盐中，铪也常为 4 价。但在无水的熔融卤化盐中，Hf^{4+}可降价为 Hf^{3+}和 Hf^{2+}。

• p. 463 •

8.4.6 应用

8.4.6.1 核能

铪适用于核反应堆的性质是其对经过的热中子不穿透性。尽管铪的热中子吸收截面(104 barns)不如镉(2460 barns)或钆(48000 barns)高，但铪有独特的综合性能，包括极佳的耐蚀性、高强度、易于制造和可焊、抗辐射破坏和极佳的尺寸稳定性。这些性质满足船用反应堆中作为控制棒的中子吸收剂的设计要求。此外，铪甚至长期暴露于辐射后仍保持作为中子吸收剂的效率。所以，铪是轻水冷反应堆的唯一控制材料。

非合金铪用于船用反应堆，但需控制氧及铁的含量以保证强度要求。

铪控制棒用在几个早期发电厂的能源反应堆中，如 Yankee Rowe 和 Indian Point 反应堆。但这种商业应用未继续下去，认为应用价值有限以及铪的成本太高。沸水反应堆选用碳化硼，面压水反应堆选用银-铟-镉合金。此后这两种材料也遇到问题。碳化物因辐射造成肿胀而破坏，制造银-铟-镉棒的成本较之铪增加更迅速。此外，银是一种投机性的金属。过去十年，自从铪的获得能力超过市场需求以来，其价格保持稳定。两半球每年可获

得量估计为 80 吨，而消耗量估计为 50 吨(Nielsen，1980)。

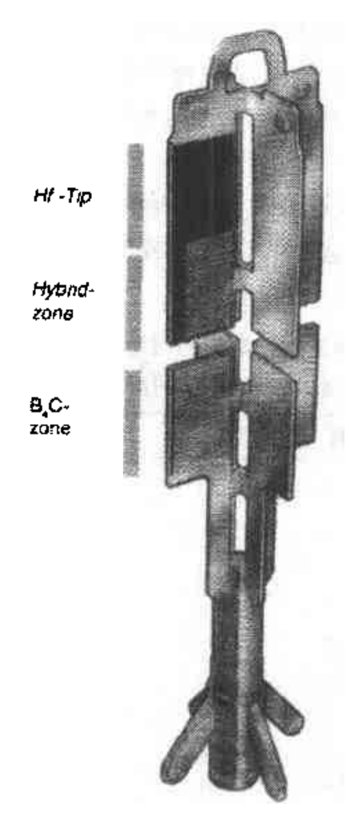


图 8-48 沸水反应堆的一控制叶片(经 ASEA-ATOM 同意)

因此，在不锈钢中复合铪现在正在一些商用原子能发电厂中取代碳化硼及银-铟-镉合金。在某些场合，铪及碳化硼均用于制造沸水反应堆的控制叶片，如图 8-48 所示(Morlin 和 Nordlof，1985)。

• p. 464 •

此外，已开发了新型铪吸收剂小棒用于压水反应堆(Keller 等，1982)。此设计的一个独特点是铪材密封在一不锈钢管材中。以前的设计是铪材直接暴露在反应堆的基本冷却剂中。图 8-43 表示在一核反应堆组件中铪及锆的应用。

8.4.6.2 工业上的应用

在各种合金系中铪是提高合金力学性能和腐蚀性能的一种极有效的元素。它是最有效的固溶强化元素之一。它对氧、氮及碳的亲和力可导致形成第二相质点的沉淀强化。在优化合金的强度、延展性、韧性、蠕变抗力、抗氧化、抗应力腐蚀破裂和成形能力方面，铪起着重要作用。

作为合金化添加剂用量最大的是镍基超合金(1%—2%)。铪明显地改善这些合金的性能和延展性。它使容许的工作温度提高 50℃，因而提高了发动机效率。这些合金目前用于燃气涡轮发动机。在商用及军用飞机中，这些合金用于燃烧室后面的最热段、喷气发动机导流控制片及旋转叶片。例子是 TRWVIA(Ni-6Cr-7.5Co-2Mo-5.8W-1Ti-5.4Al-0.13Zr-0.5Nb-9Ta-0.5Re-0.5Hf)、Unitemp C-300(Ni-8.7Cr-9Co-2Mo-7.6W-0.7Ti-3.4Al-10Ta-0.5V-1Hf)、MM-002 (Ni-9Cr-10Co-10Mo-1.5Ti-5.5Al-1Fe-2.5Ta-1.5Hf)和 MM-008(Ni-14.6Cr-15.2Co-4.4Mo-3.35Ti-4.3Al-1.3Hf)。

铪已广泛用于钽基合金以提高热强度。这些合金如 T-111(Ta-8W-2Hf)、T-222(Ta-9.6W-2.4Hf)和 Astar 811C(Ta-8W-1Re-1Hf)在重返大气层飞船、蜂窝状热屏蔽及航空航天箍件中已得到应用。

某些铌合金含 10%或更高的铪。合金 C-103(Nb-10Hf-1Ti)和 C-129Y(Nb-10W-10Hf-0.07Y)在喷气发动机和火箭系统中已找到广泛应用。这些合金有高的热强度、好的焊接性能及燃气涡轮机和航空航天应用所需的成形性能。C-103 合金用于 Apollo 指令舱发动机并且是大多数通讯卫星上的喷咀合金，它也用于宇宙飞船推进器喷口。C-103 合金最大的用途是喷气发动机的加力燃烧室。另一个合金 WC-3015(Nb-30Hf-15W-1.5Zr)用作高性能枪管内衬，因为它抗氧化且高温强度好。

• p. 465 •

此外，加 20%—27%钽和达 2%钼的铪基合金是有高抗氧化能力的新型难熔合金。

近来出现在市场上的碳化铪增强的钼基合金是铪改善蠕变抗力、提高强度和再结晶

温度的卓越能力的另一例。

正在研究金属间相(见本卷11章)作为新一代航空涡轮发动机的备选材料。它们不仅密度低于常规超合金,而且有些合金有屈服强度随温度升高而增加的新颖特性。Ni_3Al是有希望的金属间相,它可固溶强化。但发现在800℃以上时,只有像铪及锆这样的溶质才是有效的。虽然加入大约2%Hf仅稍提高室温屈服强度,但使达到峰值强度的温度提高至大约750℃,也改善了蠕变、疲劳和氧化抗力。普通的铁基、镍基及钴基沉淀强化合金也用一些铪(Ayer 等,1987,1988),因为铪是强碳化物形成元素,含铪合金更抗应力腐蚀破裂。

在强还原性条件下,高温可能发生碳沉积并随后溶入耐热合金中。所以,在这些合金中生成富铬的内部碳化物沉淀相。用活性元素如铪进行合金化有利于降低碳化速率(Mitchell 等,1992)。

铪的一种有前途的新用途是制造废燃料再生工厂的工艺装备。废燃料可用硝酸溶解,铪及其合金对硝酸有出类拔萃的耐蚀性,再加上铪的高中子吸收能力所具备的固有安全因素,这样一种独特的性能组合适合于目前设计的再生工厂的化学装置。

为了从中子吸收及强度的角度改善设计上的灵活性,TWC 已研究了 Hf-Zr 和 Hf-Ta 合金的性能。已评估了 Hf-Zr 合金(2.9%,17.3%,42.4%,59.5%,81.4%Zr)和 Hf-Ta 合金(1%,3%和5%Ta)在各种介质中的耐蚀性。所有合金在沸腾的≥70%HNO_3中腐蚀速率为零;且不论硝酸中有无1%NaCl。但在沸腾的20%HCl+200ppmFe^{3+}溶液中,Hf-59.5%Zr 合金的耐蚀性似乎比其它 Hf-Zr 合金为佳(TWC,1987)。此外,Hf-Ta 合金的抗拉强度随钽浓度增加而提高。Hf,Hf-1%Ta,Hf-3%Ta 及 Hf-5%Ta 的平均抗拉强度分别为480MPa,520MPa,560MPa 及 690MPa。

有一段时间,铪箔取代锆箔作为某些照相闪光灯中的燃料,铪较锆提供了更高的内禀彩色温度以及更强的光输出。此外,铪用于立体声耳机中,它也用于有铌的二元碳化物(60Nb:40Hf)、切削工具的氮化物涂层和永磁合金中的一种次要添加剂。纯铪用作等离子弧切割工具的工作喷咀其性能卓越。

· p. 466 ·

近来 TWC 加工技术的进步可获得较生产规模纯度更高的铪,尤其是杂质锆已由通常的4.5%降低至0.5%以下。需要时可保证锆杂质小于0.1%(Yan 和 Mark,1989)。因此已打开了铪产品的新的增长市场。例如,由于改善性能和寿命,在包铜的焊咀中铪正在取代钨。其它新的应用,包括几种特殊电子应用的溅射靶和等离子弧切割咀。有价值的创新领域包括在气相沉积和涂层中用铪,例如碳-碳复合材料用HfO_2涂层以使其更抗氧化。

氧化铪是一种独特的难熔材料,可用于热电偶绝缘以便在2000℃以上短期使用。铪和氧化铪溅射靶用于涂层和特定的电子应用。四氟化铪用作某些重金属氟化物玻璃复层。

8.4.7 结论及展望

铪是一种独特金属,它具有一系列的新颖特征:

——它具有高热中子吸收能力,该能力高于锆600倍。在这方面,铪和锆在核应用中是互补的。

——在耐蚀、抗氧化和抗辐射破坏上,铪是卓越的。它能抗大部分酸、碱、盐溶液和熔

盐及气体的侵蚀。

——高温下，铪与氧、碳和氮反应分别生成稳定的难熔氧化铪、碳化铪及氮化铪，它们都是有特定应用的独特化合物。

——铪是一种非常有价值的合金化元素。加入少量铪可明显提高许多合金的性能，这些合金有超合金、普通不锈合金以及永磁合金。

——铪能与许多元素合金化以改变其力学、腐蚀和核性能。

由于以上特征，铪已在普通的对象中找到了应用，如立体声耳机；也在非普通场合找到了应用，如航天飞机。迄今为止，看起来有限的产量及高成本制约了铪进一步开发利用。但实际上铪不再是一种稀少商品。这种金属和其化合物的获得量和价格已推动了研究和开发工作，导致许多新的商业应用。因为对这些材料及其性能已有了更广泛的了解，可以预料在不久的将来会有一系列新产品出现。

8.5 参考文献

Abriata, J. P., Arras, D., Balrich, J. C. (1983), *Bull. Alloy Phase Diagrams 4*, 147.

Arras, D., Abriata, J. P. (1988), *Bull. Alloy Phase Diagrams 9*, 597.

ASM (1990) *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed. Materials Park, OH: ASM Int., pp. 586–660.

Ayer, R., Hayworth, H. C., Humphries, M. J. (1987), European Patent 0 246 092.

Ayer, R., Vaughn, G. A., Sykes, L. J. (1988), Exxon US Patent 4 755 240.

Besson, P., Kuhlman, P. U., Guerin, J., Brun, P., Bakes, M. (1976), US Patent 4 021 531.

Bomberger, H. B., Froes, F. H., Morten, P. H. (1985), in: *Titanium Technology: Present Status and Future Trends:* Froes, F. H., Eylon D., Bomberger H. B. (Eds.), Dayton, OH: The Titanium Development Association, pp. 3–18.

Boyer, R. R., Hall, J. A. (1993), *Titanium '92, Science and Technology:* Froes F. H., Caplan I. L. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, Vol. 1, 77- 88.

Christodoulou, L., Brupbacker, J. M. (1990), *Mater. Edge 7*, 29.

Donachie, M. J., Jr. (1988), *Titanium, A Technical Guide*. Materials Park, OH: ASM Int.

Driver, D. (1990), in: *High Temperature Materials for Power Engineering:* Bachelet, E., et al. (Eds.). Kluwer, Dordrecht, The Netherlands: Part II, pp. 883–903.

Froes, F. H. (1991), *Light Met. Age 49 (5/6)*, 6.

Froes, F. H. (1994), *J. Mater. Sci. Technol. 10*, 251.

Froes, F. H., Baeslack, W. (1993), *High Energy Electron Beam Welding and Materials Processing:* Danko, J. C., Noltin, E. E. (Eds.). Miami Fl: American Welding Society, pp. 219–241.

Froes, F. H., Eylon, D. (1990a), *Int. Mater. Rev. 35*, 162.

Froes, F. H., Eylon, D. (1990b), *Hydrogen Effects on Material Behavior:* Moody, N. R., Thompson, A. W. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 261–284.

Froes, F. H., Hebeisen, J. (1994), *Hot Isostatic Pressing '93:* Delaey, L., Tas, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 71–90.

Froes, F. H., Suryanarayana, C. (1993), *Reviews in Particulate Materials:* Bose, A., German, R. M., Lawley, A. (Eds.). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, Vol. 1, pp. 223–275.

Froes, F. H., Eylon, D., Bomberger, H. B. (Eds.) (1985), *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*. Dayton, OH: The Titanium Development Association.

Froes, F. H., Suryanarayana, C., Eliezer, D. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1235.

Froes, F. H., Suryanarayana, C., Eliezer, D. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 5113.

Froes, F. H., Suryanarayana, C. Russell, K. C., Ward-Close, C. M. (1995), *in: Proc. Int. Conf. on Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials*, Rosemont, IL, Oct. 2–5, 1994: Singh, J., Copely, S. M. (Eds.). Warrendale, PA: TMS.

Garzarolli, F., Stehle, H. (1987), *in: Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization:* IAEA STI/PUB/721, pp. 387- 407.

Gee, E. A., Golden, L. B., Lusby, W. E., Jr. (1949) *Ind. Eng. Chem. 41*, 1668.

Gegner, P. J., Wilson, W. L. (1950), *Corrosion 15*, 341t.

Golden, L. B., Lane, I. R., Jr., Acherman, W. L. (1952), *Ind. Eng. Chem. 44*, 1930.

Golden, L. B., Lane, I. R., Jr., Acherman, W. L. (1953), *Ind. Eng. Chem. 45*, 782.

Guernsey, J. B., Petersen, V. C., Froes, F. H. (1972), *Met. Trans. 3*, 339.

Holzer, R., Stehle, H. (1986), *CANDU Nucl. Soc. Int. Conf.* Chalk River, Canada: AECL.

Joseph, S. S., Froes, F. H. (1988), *Light Met. Age 46, (11/12)*, 5.

Kear, B. H. (1986), *Sci. Am. 255 (4)*, 158.

Keller, H. W., Shallenberger, J. M., Hollein, D. A., Hoth, A. C. (1982), *Nucl. Technol, 59*, 476.

Kim, Y.-W. (1994) *JOM 46 (7)*, 30.

Lane, I. R., Jr., Golden, L. B., Acherman, W. L. (1953), *Ind. Eng. Chem. 45*, 1067.

MacKay, R., Bindley, P., Froes, F. H. (1992), *JOM 43, (5)*, 23.

Margolin, H., Neilson, J. P. (1960), "Titanium Metallurgy", *in: Modern Materials, Advances in Development and Applications*, Vol. 2: Hauser, H. H. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 225–325.

Mitchell, D. R. G., Young, D. J., Kleeman, W. (1992), *"The Effect of Reactive Element Additions on the Carburization Behavior of Heat-Resistant Fe-Based Steels"*, at First NACE Asian Conference, Singapore, Sept. 7–11. Houston, TX: NACE.

Molchanova, E. K. (1965), Phase Diagrams of Titanium Alloys (Transl. of *Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov*), Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations.

Morlin, K., Nordlof, S. (1985), "Performance Experience of ASEA-ATOM BWR Control Blades," *in: Proc. Am. Nucl. Soc. Topical Mtg. on Light Water Reactor Fuel Performance*, Orlando, FL, April 21–24, La Grange Park, IL: American Nuclear Society, Vol. 2, pp. 5.29–5.42.

Moxson, V. (1993), Advanced Materials Products, Inc., Twinsburg, OH, private communication.

Nielsen, R. H. (1980), "Hafnium and Hafnium Compounds", *in: Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemcial Technology*, Vol. 12, 3rd ed. New York: Wiley, pp. 67–80.

Okamoto, H. (1992), *J. Phase Equilibria 13*, 577.

Polmear, I. J. (1989), *Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals*, 2nd edn. London: Edward Arnold.

Schemel, J. H. (1977), *in: ASTM Manual on Zirconium and Hafnium*, ASTM STP 639. Philadelphia, PA: ASTM, pp. 20–41.

Schutz, R. W. (1994), *JOM 46 (3)*, 24.
Seagle, S. R., Wood, J. R. (1993), in: *Synthesis, Processing and Modelling of Advanced Materials:* Froes F. H., Khan, T. (Eds.): Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech, pp. 91–102.
Smith, P. R., Froes, F. H. (1984), *JOM 36 (3)*, 19.
Stickney, W. A. (1959), in: *Zirconium-Hafnium Separation*, United States Bureau of Mines, RI, p. 5499.
Suryanarayana, C., Froes, F. H., Rowe, R. G. (1991), *Int. Mater. Rev. 36*, 85.
TWC (1987), *Hafnium*. Albany, OR: Teledyne Wah Chang.
Upadhyaya, D., Ward-Close, C. M., Tsakiropoulos, P., Froes, F. H. (1994), *JOM 46 (11)*, 62.
Ward, C. (1993), *Int. Mater. Rev. 38*, 79.
Ward-Close, C. M, Froes, F. H. (1994), *JOM 46 (1)*, 28.
Warnecke, E., Comper, W., Poetzschke, M. (1976), "Use of Hafnium as a Heterogeneous Neutron Poison in Reprocessing Plants", at Reaktortagung, Dtsch. Atomforum e. V., Bonn, Germany, pp. 506–509.
Weidinger, H. G. (1983), in: *IAEA Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel*, IAEA STI/DOC/10/221. Vienna: AEA, pp. 111–131.
Yau, T. L., Mark, W. (1989), *Outlook*. Albany, OR: Teledyne Wah Chang, Vol. 10, No. 2, pp. 3–5.
Yau, T. L., Webster, R. T. (1987), "Corrosion of Zirconium and Hafnium", in: *Metals Handbook*, Vol. 13: *Corrosion*, 9th ed. Materials Park, OH: ASM Int., pp. 707–721:

一般阅读资料

Titanium

ASM (1990), "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials", in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed. Materials Park, OH: ASM Int., pp. 586–660.
Collings, E. W. (1984), *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys:* Materials Park, OH: ASM Int.
Donachie, M. J., Jr. (1988), *Titanium, A Technical Guide*. Materials Park, OH: ASM Int.
Froes, F. H., Caplan, I. L. (Eds.) (1993), *Titanium '92, Science and Technology:* Warrendale, PA: TMS.
Froes, F. H., Eylon, D., Bomberger, H. B. (Eds.) (1985), *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*. Dayton, OH: The Titanium Development Association.
Kimura, H., Izumi, O. (Eds.) (1980), *Titanium '80, Science and Technology*. Warrendale, PA: TMS.
Lacombe, P., Tricot, R., Beranger, G. (Eds.) (1989), *Proc. 6th World Conf. on Titanium*. Les Ulis, France: Les Editions de Physique.
Lutjering, G., Zwicker, U., Bunk, W. (Eds.) (1985), *Titanium '85, Science and Technology*. Warrendale, PA: TMS.

Zirconium and Hafnium

ASM (1990), "Properties and Selection: Noferrous Alloys and Special Purpose Materials", in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed. Materials Park, OH: ASM Int., pp. 661–669.
Douglass, D. L. (1971), *The Metallurgy of Zirconium*. Vienna: Int. Atomic Energy Agency.
Rickover, H., G., Geiger, L. D., Lustman, B. (1975), *History of the Development of Zirconium Alloys for Use in Nuclear Reactors:* U.S. Energy Research and Development Administration, Division of Naval Reactors, TID-26 740. Washington, DC: U.S. Gov. Printing Office.
Schemel, J. H. (1977), *ASTM Manual on Zirconium and Hafnium*, ASTM STP 639. Philadelphia, PA: ASTM.
USBM (1956), *Zirconium: Its Production and Properties*, United States Bureau of Mines Bulletin 561.

9 贵金属及其合金

Günther Schlamp
Formerly of Demetron (Degussa), Germany
(陈存中 译)

目 录

• p. 470 •

符号与缩语表

A	安培
$a.b.c.$	点阵常数
C	Curie 常数
d	晶粒直径
e/a	电子数目/原子数目
E	热电势
G	刚性模量
H	磁场强度
H_c	矫顽力
i_o	入射光强度
i_r	反射光强度
K	体模量;常数
L	长度
M	每摩尔磁矩
n	电子数目;折射率
$N(r)$	占位密度
P	压力
r	半径
r_a	原子半径
r_{opt}	光学反射率
R	气体常数
S	磁致伸缩
T	温度
T_c	转变温度
T_e	共晶温度
T_m	熔化温度

v	溶质价数
V	溶剂价数;体积
x	溶质原子百分数
α	电阻温度系数
α_1	热膨胀系数
Δ	原子直径
ϵ	发射率
$\dot{\epsilon}$	应变速率
η	粘度
χ	消光系数
λ	热导率
ν	分数
ν	光学频率
ρ	密度
ρ_0	平均质量密度
ρ_e	电阻率
$\rho_{ph}, \rho_i, \rho_d$	声子、离子、缺陷造成的电阻率
ρ_r	半径为 r 的质量密度
σ	表面张力
σ_0	常数
σ_e	电导率
σ_s	屈服强度
τ	稳态应力
τ_c	临界分切应力
χ	灵敏度

(晶体结构用符号和基本类型,参见本丛书第1卷:固体结构)

AAS	原子吸收光谱学
AC	交流电
AES	俄竭电子光谱测定法
APB	反相界
b. c. c	体心立方
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CIP	冷等静压
CPC	可控电位电量计
CVD	化学气相沉积
DAB	Deutsches Arzneibuch(德国纯度标准)
DC	直流电
DNA	脱氧核糖核酸

e. m. f.	电动势
ETAAS	电热原子吸收光谱学测定法
FAAS	火焰原子吸收光谱学
f. c. c.	面心立方
GGG	钆镓石榴石
HB	布氏硬度
h. c. c.	密排六方
HIP	热等静压
HT	高温
HV	维氏硬度
IACS	国际退火铜标准(见本卷 291 页)
IC	集成电路
ICP-AFS	电感偶合等离子体原子萤光谱测定法
ICP-MS	电感偶合等离子体质谱测定法
m. p.	熔点
LEED	低能电子衍射
NM	贵金属
NTC	负温度系数
OES	光辐射光谱学
PAFC	磷酸燃料电池
PC	印刷电路
PCB	印刷电路板
PEM	光子交换膜
PES	等离子体辐射光谱测定法
PFM	金属陶瓷
PGM	铂族金属
PMP	粉末冶金法
PTFE	聚四氟乙烯
PVD	物理气相沉积
RE	稀土金属
RRR	残余电阻比
SD	磺胺基嘧啶
SEM－EDX	扫描电子显微镜-能量散射 X 射线
SIMS	二次离子质谱测定法
SPE	固体聚合物电解质
SSMS	火花质谱学
TAB	带式自动焊接
TCR	电阻温度系数
UHF	超高频

UPS	紫外线光电谱学
VEC	价电子浓度
WRS	Wolfram's 红盐
XRF	X 射线萤光
XPS	X 射线光电谱测定法
YAG	钇铝柘榴石
YIG	钇铁柘榴石
ZGS	氧化锆晶粒稳定剂

• p. 474 •

9.1 前 言

贵金属包括金、银和六个铂族金属(PGM):钌、铑、钯、锇、铱、铂。金和银在古代被评为贵重和高价值的金属,主要用作手饰、货币、银器皿和牙科材料。除这些仍在继续应用外,贵金属及其合金在许多不同技术领域中已成为重要的关键材料,特别是在铂的发现、十九世纪铂族金属的分离技术和不断增长的有利用价值后。就作为电气工程、电子工业和传感技术装置的组成物、构件和生产原材料、化学过程和自动催化过程的催化剂、电解、蓄电池和燃料电池的电极、建筑玻璃的隔热涂层、记录和储存盘的高矫顽力磁性合金,它们在高技术和商业应用上都同样是重要的。

在元素周期表中,贵金属是在第五和第六周期 8 和 18 族过渡族金属的中、底部(见图 9-1)。它们是典型的金属元素,具有很致密的密排晶体结构、高密度、光泽度、高电子迁移率、可塑性和形成合金的能力。根据它们单个元素的电子结构,在物理和化学特征性性能上,每种金属都有其独特的地方。它们的熔化温度、硬度和电导率范围相差较大。密度最高的元素(锇,$22.61g/cm^3$)、电导率最高的元素(银,$6.14\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)、抗氧化性最高的元素(金,标准电极电位:+1.5V)都是贵金属族元素。

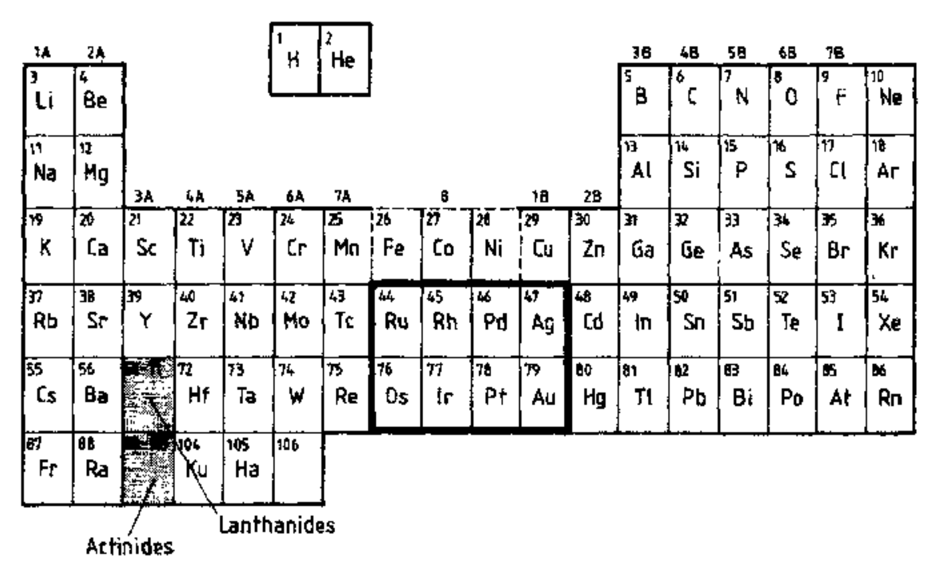


图 9-1 贵金属在周期表中的位置

• p. 475 •

沿周期和每一族内元素包括第四周期相应元素,其性能变化都存在系统的关系。例如,银和金的合金化行为与铜相似,铂族金属形成磁性合金和催化活性与铁、镍、钴相似。复杂的化学的铂族金属化合物的形成,在立体一对映体药品的合成中显得特别重要。在多相和单相催化作用中,铂族金属及其合金比相应的第四族元素,显得更有效且有较高的选择法。

9.2 元　　素

9.2.1 历史

金的存在甚至在有史以前就已知道。它的命名是出自意为黄色而光亮的 Indo-German 字。将金铸造成简单的形状，经组合和手工加工成偶像，装饰品和手饰，或做成作为财产的第一种金条和货币。制造中心出现在公元前 6000 和 3800 年间的 Eypt，Greece 和 Near East。铜银冶金是沿同样途径发展的。在 1700 年的 South，Central，North America，Alaska，Russia，Australia，South Africa，New Zealand，New Guinea，发现了重要的矿床。

银的存在约在公元前 6000 年就已发现，从此便有很大的文化上的价值。它的名称来源尚不清楚。银的名字是由 Tentonic 资料衍生的。银的符号 Ag，取自 Latin 字 argentum。它和金一样用作装饰品和手饰之类，其后大量地用作银币（Egypt，Greece，China 和 Japan）。欧洲的大银矿是在中世纪发现的。现今的生产中心是在 South America，Mexico，Canada 和 U. S. A.。

铂的第一次发现可追溯到公元 1500 年左右 Central America 的 Mayas，即欧洲殖民主义者入侵美洲大陆时，他们找到了金和银，但他们轻视这些硬而灰的金属，当作不重要和不需要的东西，并称之为"Platina"（Spanish 语，意为小银子）。1751 年欧洲才认可为真正的金属（Watson，1751）。它的第一次实际应用，是作手饰，看作是一种较硬的贵重金属。从 1800 年中期起，在工业上得到大量利用时，铂便变得越来越重要。工业生产方法的进展（烧结、熔炼和机械加工），是以电工、牙科和化学工业领域中不断增长的兴趣为条件而取得的。

1800 年化学分析技术的进展，导致铂的伴生金属钯、铑、铱、钌和锇的发现、分离和生产。两种最重要的金属-钯和铑-在 1930 年才在工业用量上变成有价值的，当时贵金属铂随 South Africa 和 Canada 大镍矿的开发而开始生产。

- 钯于 1804 年发现（Wollaston，1804），以刚发现的小行星"Pallas"命名，意为自由的保护者。
- 铑是 Wollaston（1805）发现的，以希腊字"rhodon"命名，因其化合物为红玫瑰色。
- 铱是 Tennant（1804）发现的，以希腊虹的女神的名字 Iris 命名的，因铱的盐溶于 HCl 中有宝石的色泽效果。

· p. 476 ·

- 锇是 Tennant（1804）发现的，以希腊字"Odor"命名的。因它的化合物有刺鼻的不愉快的气味。
- 钌是在 1828 年 Ural 山的铂矿石中发现的，由 Claus（1845）首先认可为一种元素，其名字是古 Latin 语 Russia（Ukraine）的名字。

9.2.2 矿藏

9.2.2.1 金

由于地表附近发生过富集过程，金在地壳中的分布很不均匀。其平均蕴藏量估计约≈0.005ppm（百万分之一）。金在海洋中的含量约≈0.008－4mg/m^3（即 ppb，十亿分之一）。

含金的矿石，就像含有不同银和铜量的合金化的金属一样。原生矿床是混有金粒的石英矿或黄铁矿，由含铜矿的水热作用形成的。次生的砂金矿床是气候和流水、河砂的联合作用，使岩石磨损形成的富集矿床。现在最富集最重要的矿床，是含砂和粗砾的砾岩，在将尾矿分离后，其含金量高达 12ppm。

最重要的金矿床是在 South Africa(Witwatersrand)，Russia，the U. S. A.，Papua New Guinea(OK Tedi)，Brazil。世界金储量核定为 70 000t。

9.2.2.2 银

在可采掘(达 5km 深)的地矿中，银的平均含量为≈0.5－0.1ppm，即比金或铂至少高 100 倍。还有，银在海洋中的蕴藏量估计会高得多，≈0.001ppm(≈10^9t)，但不能经济地得到它。

在围岩浸染矿区中，由火山作用导致硅酸盐矿浆的再结晶，银便富集在地壳中某些特别地域。自然银是以小块、树状晶或团块晶体形式出现的。主要原生矿是含铅、铅-锌、较少量铜和镍、硒化物、碲化物、砷化物、锑化物和铋化合物等多金属矿石中的硫化银。含银的铜矿能满足世界银需求量的≈30%。银含量即使很低，也可有利地回收它。因在铜的电解精炼过程中，银会聚集在阳极泥中。银由金矿中的提取率小于≈10%，而由锡矿中的提取率达世界产量的≈2%。

含银的铅和铅-锌矿，分布于 North America，Mexico，South Africa，Russia 和 Australia。含银的铜矿是在 Europe，Canada，Chile 和 South Africa。世界银的储藏量≈250000t。

9.2.2.3 铂和伴生的铂族金属

铂族金属(PGMs)的蕴藏量可望达到 10^{-4}ppm。它们集中在地球的赤道地区达≈30ppm。由于 PGMs 的主要冶金化学特性，实质上其整个质量似乎是在地球的金属中心部分。含硅的地壳中估计含 0.05－0.5ppm PGMs。

· p. 477 ·

和金一样，PGMs 有原生和次生矿床。原生矿是以金属(含金的)和镁-铁硅酸盐矿物为载体的硫化物存在的。次生矿床是由含 PGMs 的氧化过程造成的，或是由于河流上游水的浸蚀作用形成的砂矿。典型的小块或大块矿石，是由包括氯化物的溶解和再沉淀作用在内的机械团矿作用形成的。至于 PGMs－混合矿石的成分，则随其矿源而变化(表 9-1)。

表 9-1 PGM 矿物的成分(Renner，1992)

	Bushveld 复合		South Africa 地表矿脉	Sudbury，Canada	Noril'sk CIS	Colombia	Stillwater，U. S. A.	平均
	Merensky 矿脉	UG2 矿脉						
Pt(%)	59	42	42	38	25	93	19	45
Pd(%)	25	35	46	40	71	1	66.5	30
Ru(%)	8	12	4	2.9	1		4.0	5
Rh(%)	3	8	3	3.3	3	2	7.6	4
Ir(%)	1	2.3	0.8	1.2		3	2.4	1
Os(%)	0.8		0.6	1.2		1		<1
Au(%)	3.2	0.7	3.4	13.5			0.5	
品位(g/t)	8.1	8.71	7－27	0.9	3.8		22.3	

特殊的镍矿含有较高的钯，而锇和铱是在以锇和铱-铂的状态高浓度地出现在矿物中。

最大的 PGMs 矿床是在 South Africa(Bushveld：Merensky 和 UG2 Reef)、U. S. A. (Stillwater)，Canada(Ontario)和 Russia. 后面的二个矿床是最重要的钯资源。PGMs 的世界储藏量估计为≈70000. t。其在地球中相对量的分布，估计铂、钯、钌和锇各占 20%，铑和铱各占 6%。由不同地区发现的典型成分的矿石，这些数字相差较大。

9.2.3 储量和资源

对矿藏储量(指那些通过设计和开采证实它的存在且在经济上是可行的资源)和附属资源(指那些现在尚无经济价值的)的估算，是与技术和经济参数有关的。

当今在经济上可行的金储量，已确定为 60000tons(60000tones)，是世界每年从原生矿床开采量的 50 倍以上。20 年前计算的金储量仅为此量的 20%。那时 Brail 的大矿床尚未发现，且因金价的波动使利润率范围很小。现今储量的 90%是在三个国家：the Republic of South Africa(40%)、Brazil(35%)和 the Commonwealth of Independent States(即 C. I. S. ，15%)，随后储量为 1%－3%的国家有：U. S. A. ，Canada，Australia，Venezuela，Zimbabwe 和 Ghana。

• p. 478 •

在整个地球上银的相对储量分布较为均匀。现在银的矿石储量达 250000t。相当于每年世界产量的 20 倍左右。发现迄今最大比例的银是在 C. I. S(≈25%)、U. S. A. (20%)，Mexico(≈15%)，Canada 和 Peru(各≈10%)，其后含少量银的是 Poland，Chile，Brazil，Autralia，Zaire，the Republic of South Africa，Spain，Sweden，former Yugoslavia，Japan 和 China。

已知最大的原生铂族金属矿床是在 Republic of South Africa。其 PGMs 储量达 70%，铑达 95%。South Africa 的 Bushveld 复合矿估计是开采不完的。其次是 U. S. A. ，C. I. S. 和 Canada 将近占 12%－5%。美 Montana 州的 Stillwater 多金属矿和 Siberia，Ontario 的镍矿床，特别是钯矿，都是重要的资源。Australia，Columbia 和 Zimbabwe 的储量报道的较少。具有可行性经济价值、可开采的矿床，现在的估计是约 70 000t. ，相当于当今世界产量的 300 倍。

9.2.4 生产

贵金属的开采、生产和提纯方法已得到了发展，这是与工业技术的进步和应用的需求紧密相关的。贵金属的生产过程包括精选(与尾矿分离)、提取、回收和提纯。其详细的工艺程序与矿物的类型、粒度和辅助材料有关。

9.2.4.1 金

金粒是用机械方法，如磨矿、浮选或摇选丰富集并与尾矿分离得到的。

提取金最重要的方法，是用有活性炭粒存在的氰化物来浸出("炭矿泥"法)，氰化金溶液被吸附在炭粒表面上。为尽量减少损失，溶解和吸附过程须经逆向循环运行几个工序(图 9-2)。负载的炭粒通过矿泥过筛予以分离，吸附的氰化金可用热 NaCl 溶液清洗来净化。

金可用锌沉淀或用不锈钢电极进行电解来回收。炭可用酸洗除去碳酸钙和基体金属，并用热激活作用除去有机物，使重新露出其多孔结构来再生。新开发的方法是直接有机树

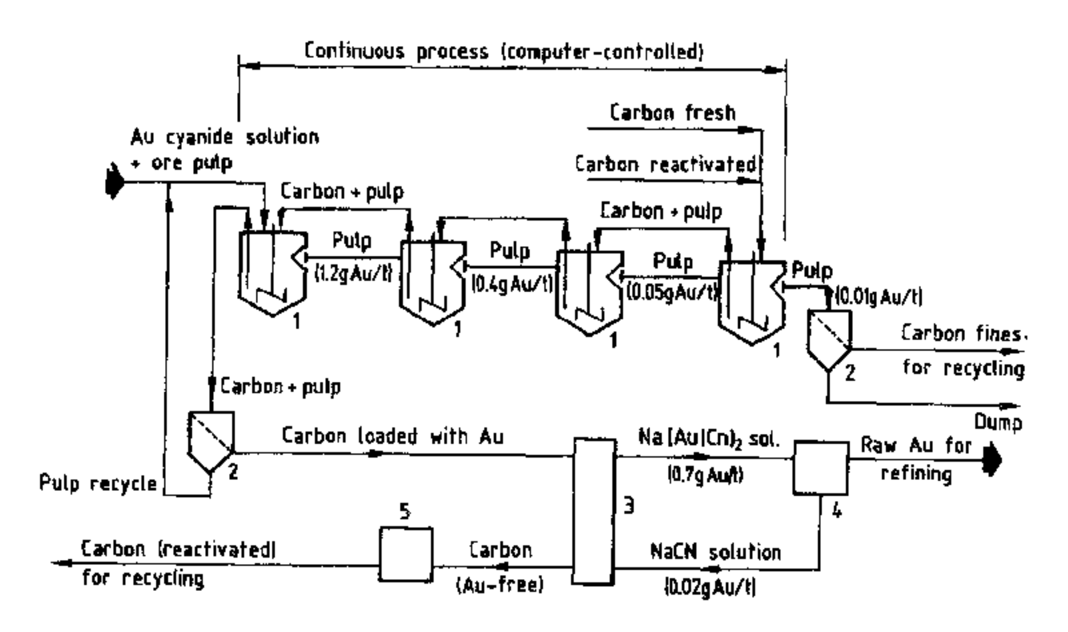


图 9-2 炭矿泥法：1) 混合器；2) 筛；3) 净化(在 110℃用 NaCN 溶液)；4) 电解还原；5) 活化(在 750℃)。(Renner)

脂替代炭作 AuCN 溶液的吸附剂(“树脂泥”法)。

按照品级和纯度，有两种不同的方法可用：

1) Miller 法，在≈1100℃的熔融金的表面通以氯气。在该温度下银和基体金属形成稳定的氯化物。AgCl 和 CuCl 可以熔渣而被除去，其它金属的氯化物可蒸发除去，便得到纯度为 99.5—99.6%金。

2) Wohlwill 电解法，以含 HCl 和 $H(AuCl_4)$水溶液作电解质。阴极由钛板做成，阳极是粗金，可得到纯度为 99.9%—99.99%的纯金。首选的阳极材料是用 Miller 法得到的金。

• p. 479 •

溶剂萃取法是根据贵金属盐在水溶液和有机溶剂中溶解度不同而实现的。通过形成络合物或离子对化合物，贵金属便富集在有机相中，它与水溶液是不相溶的，可将液体相分离来提取。溶剂萃取法提供了有定量收得率和高度选择性分离的可能性。金可用双丁基卡必醇溶剂萃取法有效地分离出来(Fiberg 和 Edwards，1978)。

9.2.4.2 银

理想的银矿石用氰化物水溶液法处理，和金的浸出法相同。矿石经破碎、湿后用 NaCN 水溶液浸出。固态物质用过滤法除去。而后用锌粉凝固法或电解还原法使银沉淀下来，氰化物络合物在活性炭粒上吸附也是可能的，但并不重要。

迄今大多数银来自铅和锌矿石，用 Parker 法从这些矿石里将银、金和铂族金属一起富集起来。在含银的铅熔体中加入 1.5%锌并搅拌它，便会形成 Ag-Zn 晶体，并从熔体中将其分离出来；这种锌壳含≈10%银。将锌蒸馏除去，便得到主要含铅的和 50%银的浓缩物。

用铜粒法将银从这种浓缩物中提取出来。在提取过程中，将空气吹到温度高于 PbO 熔点的熔体上，形成的液体 PbO 层可溶解基体金属氧化物。熔体含银达 5%。这样反复连续地进行提取，便得到高度富集的纯度≈99%银。

从含银的铜矿来提取银，它富集在铜电解精炼的阳极泥中，再用湿法或火法冶金法来

提取(见 9.6 节)。

精炼用 Moebius 法电解来完成。它是用硝酸银-硝酸钠-硝酸电解质,不锈钢阴极和铸造的粗银阳极来电解的。银沉积于阴极上并连续地被除去。留下的阳极泥含有金和 PGMs。电解一次可得到纯度达 99.99%银,电解两次可达 99.999%银。

• p. 480 •

9.2.4.3 铂族金属

PGMs 的生产流程包括机械的、火法冶金和湿法冶金系列(图 9-3)。浮选后的精料,在交替还原和氧化条件下精炼,除去铁和 SiO_2,接着破碎,然后磁选分离富 PGMs 的含 Ni-Cu-Fe 相。用王水或 HCl/Cl_2溶液处理,除去大多数基体金属,得到 PGM 浓度大于 30%的 PGM。锇和钌利用其挥发性氧化物的蒸馏作用,从适当浓度的 HCl 溶液中首先分离出来。剩下的 PGMs 再在水溶液中用依次氧化、还原作用分离,并按顺序将复合的 PGM 氯化物

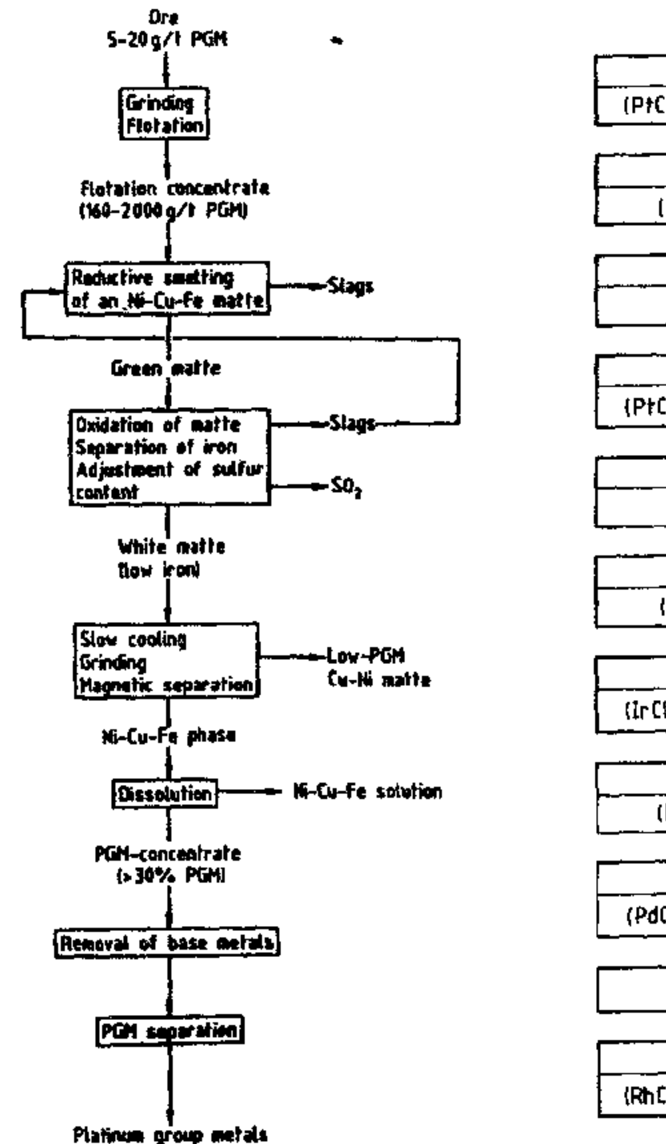


图 9-3 PGMs 的生产流程(Ullmann's,1992)

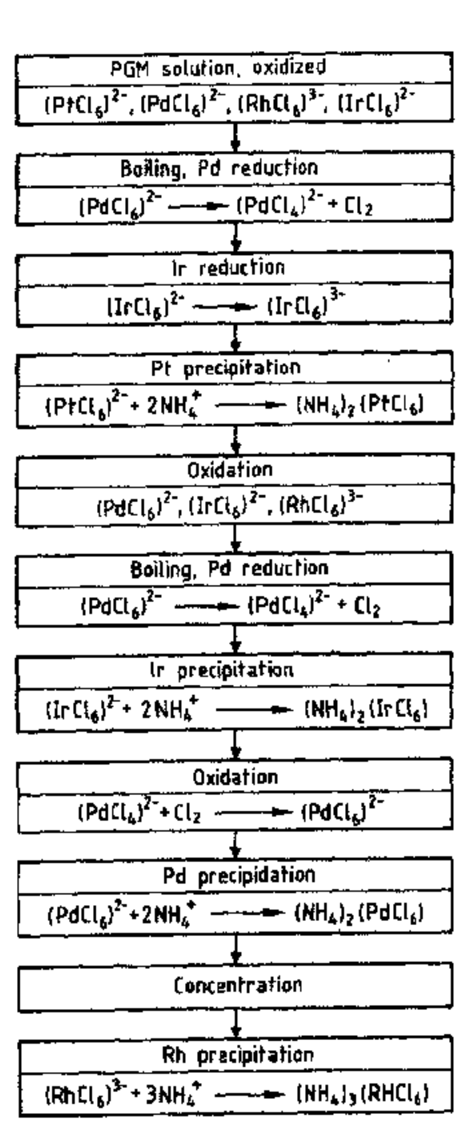


图 9-4 PGMs 的分离流程(Gerner 等,1991)

沉淀出铂、铱、钯和铑(图 9-4)。

不用水溶液沉淀法,PGMs 也可用溶剂萃取法从溶液中回收。此法可得到定量的收得率和高的优选率。

用反复溶解、再结晶和化合物沉淀法进行精炼提纯。铂、钯、铱和铑在惰性气氛或 H_2-N_2混合气氛中,通过氯化铵的络合物热分解(煅烧)转变金属、海绵或粉末。

钌是由水溶液中沉淀出 RuO_2,并用氢气还原而制得的。锇是用沉淀的锇酸钾盐在氢气中加热,或在水溶液中用 $NaBH_4$还原得到的。

· p. 481 ·

9.2.5 商业品位和纯度

贵金属一般以高纯度品位金属和合金来应用。商业品位开始是以"货物产出"质量表示金(99.5%)、银(99.9%)的纯度,铂金属以"工业纯"表示。块状或表面涂层形式的纯金属和合金中的金、银含量以精细度(千分之一)来表示。较老的用克拉表示金含量的方法也仍然使用。一克拉相当于总金属重的 1/24,合计 24 克拉相当于 100%纯金属。24 克拉等于 1000 精细度,18 克拉相当于 750 精细度(表 9-2)。矿和中间产品中的贵金属含量,则以每公吨克数(即 ppm)或每吨盎司或其它相应单位表示。贵金属的最低含量和所定精细度级别的纯度标准,多数国家都用法律来规定,但其含量范围有明显的区别(如对金合金,Portugal 为 800/1000, France 为 750/1000, 多数欧洲国家为 585/1000, U. S. A. 为 416/1000, Denmark, Germany, Italy 和 Greece 为 333/1000)。国际标准化组织已推荐[ISO9202,1991(E)]在欧洲共同体(European Community,EC)使用的标准值(表 9-3)。

表 9-2 手饰合金的精细度和相应的克拉数

精细度 1/1000	相应的克拉数
333	3
375	9
585	14
750	18
1000	24

表 9-3 贵金属的标准精细度

金属	精细度(标准成分)				
Au	375	585	750	916	999
Ag			800	925	999
Pt	500	850	900	950	999
Pd	500			950	999

a. 按照 to ISO 9202(1991)E。

· p. 482 ·

标准商业品位与每个杂质元素的最大允许含量都由 ASTM(表 9-4)作了规定。表 9-5 列出了银和金品位的典型分析值。对于多数工业应用,作合金化元素的银,需有 99.97%的纯度,作电连接件和电镀用银的纯度为 99.99%。电子工业用金、银、钯需要的最高纯度达 99.999%。

表 9-4 ASTM 纯度品级

金属	ASTM 标准	纯度
Ag	B 413—69(重新认定,1981)	99.9
		99.95
		99.99
		99.999
Au	B 562—86	99.5
		99.95
		99.99
		99.995
Pd	B 589—82(重新认定,1987)	99.8
		99.95
Pt	B 561—86	99.8
		99.95
		99.99
Rh	B 616—78(重新认定,1983)	99.8
		99.9
		99.95
Ir	B 671—81(重新认定,1987)	99.8
		99.9
Ru	B 717—	99.8
		99.9

矿床、矿石和回收料中贵金属含量的分析检控,精炼品种的纯度分析,鉴于它们的钱币价值和工业应用的纯度需求,两者都有着高的重要性。在各种冶金、化学和物理方法基础上,特殊的分析技术已有所进展。测

表 9-5 商用(a)金和(b)银的品位

名称	Au 含量 (wt%)	其它金属含量 (ppm)	
(a)(Renner,1990,1)			
商品 Au	≥99.5	其它金属(总量) ≤5000	
纯细 Au	≥99.99	Ag	≤100
		Cu	≤20
		其它金属	≤30
		总计	≤100
化学纯 Au	≥99.995	Ag	≤25
		其它金属	≤25
		总计	≤50
细高纯 Au	≥99.999	Ag	≤3
		Fe	≤3
		Bi	≤2
		Al	≤0.5
		Cu	≤0.5
		Ni	≤0.5
		Pd+Pt	≤5.0
		总计	≤10

名称	Ag 含量 (%)	杂质 (ppm)	
(b)(Renner,1993,1)			
交货 Ag	≥99.9	Cu	≤900
		其它	≤100
		Cu	≤300
纯细 Ag	≥99.97	其它金属	≤50
		Pb	≤10
		Bi	≤10
		总计	<300
纯细 Ag 999.9	≤99.99	Cu	≤50
		其它金属	≤50
		Pb	≤10
细化学纯 Au	≤99.995	Bi	≤10
		Cu	≥15
		其它金属内有	≤35
		Pb	≤5
		Fe	≤5
		Au	≤1
		Bi	≤1
细高纯 Ag	≤99.999	Al	≤2
		Fe	≤2
		Si	≤2
		Sn	≤2
		Pb	≤1
		Au	≤1
		Ca	≤0.5
		Bi	≤0.5
		Cu	≤0.4
		Mn	≤0.4
		总计	≤10
照相用硝酸银 DAB7[a]	63.5	Cu	≤2
		Fe	≤2
		Pb	≤10
		硫酸盐	≤10
		硝酸盐水	≤10
		不溶物	≤10
		用 HCl 不沉淀物	≤20
		含水量	≤200

a. DAB=德国配方书(德国纯度标准)。

定金和银最普通的冶金方法,是所谓的火法试金术,也称"docimasy"。该法主要是将试样与铅一起熔化,在 800 和 1200℃温度范围内和氧化条件下提取贵金属。金和银被溶解并分离开,而基体金属则转变成渣。化学法开始是将试样溶解,接着用单质特殊试剂使贵金属沉淀,并用重量分析法评定。具有高精密度技术设备的许多现代物理方法,特别适于高品位材料的微量分析。从原子吸收光谱法(AAS)出现以来,高度专业化的光谱法就有:光学发射光谱法(DES)、火花源质谱法(SSMS)、X 射线萤光法(XRF)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、电热原子吸收光谱法(ETAAS)、等离子发射光谱法(PES)、电感偶合等离子质谱法(ICP-MS)和电感偶合等离子原子萤光光谱法(ICP-AFS),更多的方法包括活化分析法、可控电位库伦计量法(CPC)、极谱分析微分脉冲极谱法、阳极剥离伏安计量法、离子选择电极电位测定法和离子色谱法。

研究催化活度所需表面条件的检验，则是一种特殊场合。最适宜的方法是X-射线光电谱分析法(XPS)、扫描电镜能量弥散X射线探测法(SEM－EDX)、俄竭电子光谱法(AGS)、二次离子质谱法(SIMS)、紫外线光电谱法(UPS)和低能电子衍射法(LEED)。微量元素的定量测定，需有标定的备品(Furuya，Kallmann，1991)。

· p.483 ·

9.2.6 性能

9.2.6.1 总论

电子结构和原子尺寸，决定着原子间键力的类型和强度、熔化温度和化学性能(合金和化合物的氧化状态、抗氧化能力和稳定性)。电导率和热导率、磁性和光学性能，本质上是取决于固体金属状态中元素的单个电子能带结构、自由的和运动的电子与点阵及声子的交互作用。贵金属的物理和化学性能，是来自于高的核电荷和复杂的电子组态。

贵金属是以高抗氧化能力和高的热、机械稳定性为基本特征的。其特征性能列于表9-6中。

表9-6 贵金属的性能

性质	贵金属							
	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
原子性质								
原子序数	44	45	46	47	76	77	78	79
原子重量	101.07	102.905	106.42	107.868	190.2	192.22	195.08	196.966
电子组态	[Kr]$4d^7 5s$	[Kr]$4d^8 5s$	[Kr]$4d^{10}$	[Kr]$4d^{10} 5s$	[Xe]$4f^{14}$	[Xe]$4f^{14}$	[Xe]$4f^{14}$	[Xe]$4f^{14}$
					$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s$	$5d^9 6s$	$5d^{10} 6s$
晶体结构	h.c.p.	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	h.c.p.	f.c.c	f.c.c.	f.c.c.
点阵常数(Å)	$a=2.701$	3.803	3.887	4.086	$a=2.735$	3.839	3.924	4.078
(10^{-1}nm)	$c=4.275$				$c=4.319$			
	$c/a=1.583$				$c/a=1.579$			
原子半径(Å)	1.325	1.345	1.376	1.445	1.377	1.357	1.377	1.442
(10^{-1}nm)								
力学密度性能								
(20℃)(g/cm³)	12.45	12.41	12.02	10.49	22.61	22.65	21.45	19.32
熔点时液体的密度								
(g/cm)³	10.90	10.70	10.49	9.35	20.1	19.39	18.91	17.19
硬度(HV，kg/mm²)	250－500[a]	130	50	26	300－680[a]	200	48	25
杨氏模量(GPa)	485	386	124	82	570	538	173	79
刚性模量(MPa)	172	153	51	27	220	214	67	28
泊松比	0.29	0.26	0.39	0.37	0.25	0.26	0.39	0.42
压缩系数	0.31	0.36	0.52	0.95	0.28	0.28	0.36	0.58
热性质								

续表

性质	贵金属							
	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
熔点(m. p.)(℃)	2310	1966	1554	961.9	3045	2410	1772	1064.4
熔点时的蒸气压								
(mbar)($1\times10^5N\cdot m^{-2}$)	5.5	3.5	20	1.5	20	4	0.1	0.02
沸点 (℃)	3900	3700	2970	2212	5000	4130	3827	3080
热导率								
(20℃)($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)	117	150	75	418	87	147	73	310
线膨胀系数								
(0—100℃)($10^{-6}K$)	9.5	8.5	11.1	19.0	6.5	6.8	9.0	14.3
电性质								
比电阻								
(0℃)(μΩcm)	6.7	4.34	9.725	1.465	8.2	4.7	9.825	2.0
电阻温度系数								
(0—100℃)($10^{-3}K$)	4.0	4.6	3.8	4.1	4.2	4.3	3.92	4.03
超导性能变温度	0.47	0.9			0.71	0.11		
与 Pt 配对的热电势								
(0—100℃)(mV)	0.684	0.70	−0.570	0.740		0.660	0	0.770
逸出功(eV)	4.52	4.8	4.97	4.73	4.55	5.40	5.27	5.22
化学性质								
氧化态	8,6,4,3,	5,4,3,1	4,2,0	2,1	8,6,4,3	6,4,3,2	4,2,0	3,1
化合物态	2,0,−2	2,0			2,0,−2	1,0,−1		
离子化能(eV)	7.37	7.46	8.34	7.576	8.7	9.1	9.0	9.225
共价键半径								
键(Pauling)(pm)	125	125	128	134	126	127	130	134
离子半径(pm)								
氧化数	62(4+,6)	55(5+,6)	64(2+,4)	79(2+,4)	39(8+,4)	63(4+,6)	63(4+,6)	68(3+,4)
配位数	68(3+,6)	67(3+,6)	86(2+,6)	67(1+,2)	63(4+,6)	68(3+,6)	60(2+,4)	137(1+,6)
电负性								
	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.6	1.4	1.4
还原电势(V)								
电子数目(n)	0.455(2)	0.758(3)	0.951(2)	0.800(1)	0.85(8)	1.156(3)	1.118(2)	1.498(3)

a. 取决于晶体取向。

9.2.6.2 原子

电子结构

过渡族金属的电子结构，是以它们的3d，4d，和5d 电子能级按周期随核电荷增高的复杂性为特征的。“轻”贵金属(No. 44－47)在[Ar]层完全填满基础上，还扩填到其外 d，s 层上，由钌的$4d^7 5s^1$到银的$4d^{10} 5s^1$，而“重”贵金属(No. 76－79)在[K]层完全填满基础上，从锇的$5d^6 s^2$扩展到金的$5d^{10} 6s^1$。由于其外 s 层和 d 层电子能级间能量的差异很小，d 电子可轻易地转移到价电子带中去，使贵金属能在许多不同氧化状态下起反应。它们形成多种固体金属的固溶体、合金、金属间化合物和复杂的有机及无机化合物。

“贵重特性”定义为抗氧化能力，可用还原位能来衡量，也可用第一离子化能量度量的化学稳定性来表示。还原位能和第一离子化能量随周期和族内元素的核电荷增大而增大。这些能量取决于 d 电子能级的填满程度到稳定的d^{10}电子组态，也取决于外 s 电子受核电荷的吸引力。填满4d 和5d 电子能级的趋势，可由外 s 电子能级只能由单个电子占据的事实所证实，但锇和铱则例外。具有 $d^{10}s^0$基本电子组态的钯，其还原位能超过了银。贵重特性随原子数目增多而增大的原因，主要是由内部电子降低核电荷的屏蔽作用所致。这种作用可强化原子内部的键力强度并延伸到价电子上，核吸收力的屏蔽作用之差异，也可说明铜和银在化学性能上的相似性，相当于金；钌和锇、铑和铱、钯和铂，则相当于第四周期元素铁、钴和镍的化学相似性。核吸引力的屏蔽作用，也是许多复杂的化学的贵金属化合物结构稳定化的因素。

原子直径

过渡族金属的原子尺寸，随每个周期原子数目的增大而增大，从3族元素开始到每个周期的8A 族元素(Fe，Ru，Os)，具有最小的原子直径值。从钌到银和从锇到金的原子直径逐渐增大，其后从钯到银和从铂到金明显增大。第二长周期过渡族金属的原子直径依次大于第一周期过渡族金属相应元素的原子直径。稀土元素(“镧族元素缩写”)4f 电子能级的填满，导致第三长周期元素的原子直径，很接近于第二长周期相应族元素的原子直径。钌/锇、铑/铱、钯/铂、银/金配对元素的原子直径，实际上是一样的。

·p. 485·

9.2.6.3 固体金属状态

电子结构

·p. 486·

凝聚的金属相内，外 s-和 d-能级离散的电子能态扩展到能带，使在正离子的周期性点阵中形成自由的和运动的电子云。点阵面上电子的 Bragg 反射引起的部分消光作用，会导致不连续填充区的形成。这些区域可以 Brillouin 区的波数空间(k 空间)来描述，它可由晶体结构直接导出。由基态自由电子占据的能量状态充满着 Fermi 球，表征在0K 下 Brillouin 区内一个电子能取得的最大可能的能量(Fermi 能)。三维 k-空间中同等能量面便是 Fermi 面。金属的电、磁和光学性能，在很大程度上与 Fermi 面范围内电子的行为和电子

在低于 Fermi 能的占有态及高于 Fermi 能未占有态之间的传输行为有关(Kittel,1986)。

银和金的 Fermi 面都接近球形,但集中在八面体面上的环形交会口除外,是由5s/4d 或6s/5d 电子的交互作用导致形成缩颈(图9-5;Christensen,1972;Christensen 和 Saraphin,1971)。电子能级可用"能带图来描述,其中有五个低能带,是由全填满的 d 电子能级构成的,面靠近 Fermi 能级的一个能带,相当于 s 电子能级。钯、铂、铑、铱和六方晶体的钌和锇,其能带图和 Fermi 面的形态,则随电子数目减少方向而显现增大的复杂性。

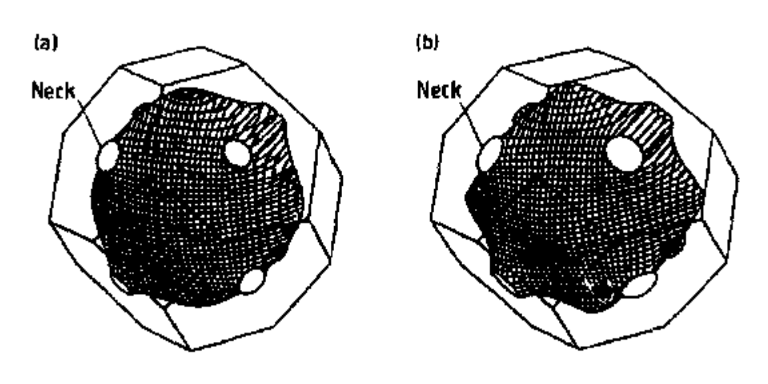


图9-5 (a)金和(b)银的 Fermi 面(Yonemitsu,1991)

电导率

在纯面完整的金属晶体中,在绝对零度下电子会自由地在点阵内运动,得到零电阻。在实际晶体中,由于点阵(声子)ρ_{ph}热振动产生碰撞、杂质原子或离子 ρ_i、晶体缺陷(位错及晶界等)ρ_d,引起电阻增大,

$$\rho_e = \rho_{ph} + \rho_i + \rho_d \tag{9-1}$$

在杂质浓度低时 ρ_{ph}与缺陷数目无关,ρ_d与温度无关(Matthiesen's 定律)。贵金属的电阻率(9-7)差别相当大,钯和银间相差幅度达6倍。银和金(还有铜)的电阻率低,与它们的电荷载体密度高有关。这种高电荷载体密度是由于这些金属外层 s 带中每个原子一个电子的单价结构和它们的点阵振动的振幅小所致。铂和钯的电阻率值较高,是由它们的载体密度较低所致,即因缺少一个 d 电子且由声子引起的电子散射增大,以及 Fermi 电子能级的 d 态密度造成的。它们的电子结构还可说明较高温度时电阻率的特殊 T^2关系(Tanuma,1991)。

·p. 487·

一般 ρ_{ph}随温度降低面减小,在很低温度时最后变成可忽略不计。ρ_e的剩余值与外来原子和点阵缺陷的含量有关。在273K 测得的电阻率(ρ_{273})与 ρ_0(外推到 OK 的电阻率)之比,称之为残余电阻率比(RRR)。它是金属纯度的度量可用来检控铂金属的纯度。由于实际的原因,常用液氦温度下测定的 $\rho_{4.2}$。纯贵金属残余电阻率比的测量值列于表9-8中。低合金化贵金属的电阻率,随合金化金属的原子浓度比例地增大。添加"B"金属于银和金中(见图9-1),合金的电阻大致分别随"B"金属到银或金在周期表上的位置距离的平方而增大(表9-9,linde,1932)。贵金属固溶体的比电阻和其温度的关系,对选择电工用特殊合金成分都是重要的参数。电阻的温度系数(TCR)α_T定义为

表9-7　0℃时 NMs 的电阻率，μΩcm(Diehl，1995)

NM	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
电阻率	6.7	4.34	9.725	1.465	8.2	4.7	9.825	2.03
测量误差±	—	0.01	0.015	0.005	0.1	0.05	0.025	0.01

表9-8　NMs 的残余电阻率比(Diehl，1995)

NM	Ru	Rh	Pd	Ag	O	IR	PT	Au
RRR[a]	25 000	570	570	2100	400	85	5000	300

a. $\rho_{273.2K}/\rho_{4.2K}$。

•p. 488•

$$\alpha_T = \frac{1}{\rho_1} \times \left(\frac{\rho_T - \rho_{T1}}{T_2 - T_1} \right) \tag{9-2}$$

表9-9　含合金元素的银和金的原子电阻率增值 $\Delta\rho/c$(以 $\mu\Omega\cdot cm/at\%$)(Raub，1940，3)

合金化元素				Al	Si
Ag					1.87
Au					1.9
合金化元素	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**
Ag		0.07	0.63	2.3	5
Au	0.8	0.4	0.94	2.2	5.5
合金化元素	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**
Ag	0.44		0.35	1.6	4.5
Au	0.41	0.35	0.60	1.4	3.5
合金化元素	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**
Ag	1.5	0.36	0.8	2.3	4.6
Au	1.0		0.41	14.4	3.9

表9-10　NM 固溶体的比电阻(ρ_{25})和 TCR($\alpha_T \times 10^3$)(Diehl，1995)

基体金属/溶质金属		溶质含量(at%)			
		80	60	40	20
Ag/Au	ρ_{25}	8.3	11.0	11.0	8.1
	$\alpha \times 10^3$	0.93	0.83	0.84	1.1
Ag/Pd	ρ_{25}	11	22	41	34
	$\alpha \times 10^3$	0.58	0.40	—	0.75
Ag/Pt	ρ_{25}	33.0	60	46	35
	$\alpha \times 10^3$				
Au/Pd	ρ_{25}	9.8	17	30	26
	$\alpha \times 10^3$	0.88	0.61	0.45	1.2
Au/Pt	ρ_{25}	28	44	37	34
	$\alpha \times 10^3$	0.28	0.26	0.82	0.8
Rh/Ni	ρ_{25}	21	37	57	50
	$\alpha \times 10^3$	3.8	1.8	<0.1	3

表9-10给出了某些精选值。

发现一些贵金属在转变温度 T_c 以下具有超导性：钌(T_c=0.49K)、铑(T_c=0.9K)、锇(T_c=0.71K)和铱(T_c=0.14K)。一些二元和三元贵金属合金有较高的转变温度(见表9-11；Khan，1984；Raub，1984；Benner 等，1971，1)。在 Pt-Mo 合金中，成分为30at%Pt 时，部分有序的六方 DO_{19}型超点阵相的最大 T_c为7.5K(Flükiger 等，1972)；(参见9.3.2.3节)。

表9-11 超导性贵金属合金

合金	转变温度(K)
Nb_3Au	10.9
Nb_3Pt	10.6
ZrRuP	12.3
$Tb_3Os_4Ge_{13}$	14.1
ZRuAs	11.9
YOs_4Ge10	8.6
$ScIr_4Si_{10}$	8.4
$ErRhB_4$	8.5

超导性主要出现在有强电子/点阵交互作用的材料中，通常对应于电阻率高的材料(Bardeen 等，1957)。超导性对非磁性杂质不敏感，但受到铁磁性杂质的强烈影响。这些杂质与自旋电子有交互作用，因而降低了转变温度，且因形成电子对而破坏了超导性。

在三元贵金属合金中，有一种称为磁性超导体的特殊组合物。它显示了超导相和磁有序相共存，且可由电阻和磁化率与温度相依关系观察到。在临界温度 T_c以下，于整个特别温度范围内，超导性和抗磁性共存。进一步降低温度至第二个临界点 T_{c2}以下，电阻再次升高且磁矩变成铁磁性有序态。$ErRh_4B_4$就是显示这种行为的化合物的一个例子(Fertig 等，1977；Maple 等，1980)。

另一种组合显示出反铁磁性和超导性之间的关系。铬膜厚度为1.5nm 的金/铬/金三明治薄膜是超导性的，而反铁磁性的铬在块状状态时是 b.c.c. 晶体结构，它在薄膜状态时则变成了 f.c.c. 晶体结构。这种结构转变可能是这些三明治薄膜具有超导性的作用。薄铬层形成超导相，金层作为非超导体，仅起支撑铬膜的作用(Brodsky 等，1982)。

•p.489•

另一超导贵金属合金已在 Y-Pd-B-C 和 $T_c\approx23K$ 的 Y-Pd-B 合金系中发现(Cava 等，1994)。在 Sr-RuO 系中具有钙钛矿型结构的反铁磁相，在 $T_c\approx1K$ 时变成超导相(Maen 等，1994)。虽然在 $LaBa_2Cu_3O_7$化合物中，超导性是由 CuO 的层状结构造成的；而 SrRuO 的超导性认为是由于 Ru-O 平面和由不同机制产生的。所有 PGMs 通过降低反应温度和加大六倍的反应速度，可催化 $YBa_2Cu_3O_7$的形成。催化反应和形成贵金属化合物半导体，有时是伴随进行的(Shul'ga 等，1993)。

除了固体、金属状态外，在复杂的化学 PGM 化合物的特殊组合物中也发现了导电性。铂和其同一8族金属形成有机金属的络合离子，具有围绕铂离子四面体对称的向心配位离子。它们可由具有电荷补偿离子的溶液中结晶出来，形成线性形态的链分子。这些晶体就是链分子束。在有强电子受体的卤素离子存在时，这些分子链便是沿链轴导电的且是准一维的金属导体。在250℃以上温度时，显示金属特征的导电性；在较低温度时，其导电性随温度下降而降低，逐渐地转变成绝缘态(“Peierls 转变”，Peierls，1955)。

区分两种不同链合结构的链型：

1. 沿轴向形成的 Me-Me 链(Me＝金属)：这一组金属键，是由铂、铑和铱形成的。许多化合物的典型链型，是成分为 $K_2[Pt(CN)_4]\cdot Br_{0.3}\cdot XH_2O$ 的一种铜质红色化合物(“KCP”和“KCP 系列”；Minot 和 Perlstein，1971)。链中铂离子间的距离是0.288nm。该距离接近于具有密排 f.c.c. 结构的铂金属中的0.278nm 的原子距离。在无溴离子时，化合物是绝缘体。通过电子由金属转移到作为强电子受体的溴，沿 Me-Me 链的导电性才有可能实现(Kroogmann 和 Hausen，1968)。

2. 由 Me 卤素键交替组成的链：这些卤素搭桥的混合价链晶体，是由铂和钯形成的。许多化合物的典型链型，就是“Wolffram's 红盐”$[pt^{IV}(C_2H_5NH_2)_4][pt^{II}(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]\cdot$

$4H_2O$(WRS)。在这种化合物链型中，通过卤素离子的p-轨道，金属离子间的电子传递才可能实现。在含氯离子的化合物中，卤素和金属离子间的原子间距，小于高价金属离子的间距，大于低价金属离子的间距。将卤素元素从"轻"的氯离子换成较多原子数目的卤素，则电子云随原子数目增大而变得更大，电子在金属离子间的传递变得更容易。随原子数目增大，卤素离子的位置也更接近金属离子间的中点。通过碘离子使结构趋近于理想化的一维金属导体，其价结构相当于所有3+价金属离子的平均价，取代用较轻卤素搭桥离子找到的2+和4+价交替分布(Tanino,1982;Kobayashi,1983)。

·p. 490·

晶体结构

过渡族金属的晶体结构，随原子数目增大从较"松散"的体心立方结构，改变为最高对称性和最高记位数的密排结构。钌和锇有密排六方晶体结构(h.c.p.)，铑、钯、银、铱、铂和金具有面心立方晶体结构(f.c.c.)。在f.c.c.和h.c.p.结构中，有八面体和四面体间隙，可分别为具有最大原子半径为$0.4r$或$0.225r$的填隙原子所占据(r=贵金属的原子半径，如果将点阵中的原子视为密堆的球)。

密度

所有贵金属的密度都大于$10g/cm^3$，重贵金属的密度大于$19g/cm^3$(表9-6)。过渡族金属的密度随核电荷增大而增大，因为它们的3d,4d和5d电子能级全部填满，且有一恒外S^2电子能级。最高密度值是第二长周期的钌和第三长周期的铱。较低的d层进一步被填充，导致密度的稍许降低，伴随着原子直径增大，然后明显降低。第三长周期贵金属的密度比第二长周期相应金属的密度高得多，是因为4d能级全部填满所致。在稀土族(镧系金属)中，4d能级已全部填满，使元素的密度明显增大，而其原子直径仅稍有增大。

力学性能

贵金属的主要力学性能值列于表9-6中。它们有宽的塑性范围。银、金、钯和铂的强度低，易于冷加工，且加工硬化不很明显。金可不经中间退火冷变形到99%以上的断面缩减率。高纯度金线能冷拉伸到直径$10\mu m$。很细薄的金片可锻打至$0.1\mu m$厚；机械变形银箔的最小厚度是$\approx 0.2\mu m$。银和金的再结晶温度都是$0.28T_m$(T_m=熔化温度,K)，铂为$0.31\mu m T_m$，钯是$0.41T_m$，都比较低；且随冷变形度增大而降低(Jönsson,1995)。

铑和铱的强度高得多，只是在室温时的可加工性很有限。它们在较高温度下都易于变形(铑>200℃，铱>600℃)，并伴随有明显的加工硬化。铑的再结晶温度$\approx 0.43T_m$，铱为$\approx 0.55T_m$，都比较高。

·p. 491·

钌和锇的强度高。它们仅能在高温下变形，且变形度很有限。这些金属的加工硬化比铑和铱更强烈。熔炼时用稀土金属脱氧的钌可热轧。更先进的加工方法是复合法，即在液相存在时烧结钌粉，而后围绕在钌颗粒周围的液相凝固成塑性基体。Pd-Au合金适用此法来获得有相当塑性的双相合金(Savage和Tracey,1971)。钌的再结晶温度最高$\approx 0.57T_m$。再结晶温度随两个周期中贵金属的核电荷增大而降低，其熔点、硬度和脆性在同一方向顺

序降低，表明随 d^{8}电子组态以上的较低 d 能级的填满，原子间的键合强度变得较弱。其热膨胀性和塑性在同一方向顺序增大。金具有最高的塑性。

图9-6示出了冷变形引起的硬度增大。冷加工硬化速率随弹性模量增大而增大，立方和六方结构的金属，有二条分开的曲线（图9-7）(Darling，1973，1)。变形行为可能与体模量和刚性模量之比有关（表9-12）。较硬且较脆的金属，其相应的比值也较小(Pugh，1954)。

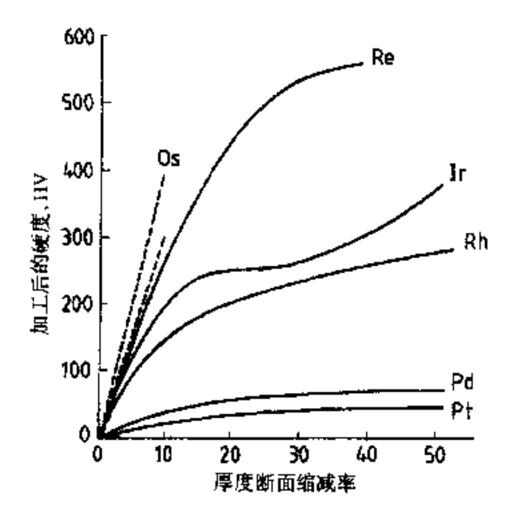


图9-6　PGMs 的加工硬化(Darling，1973，1)

图9-7　立方和六方金属的加工硬化(Darling，1973，1)

表9-12　PGM，的力学性能((Darling，1973，7)

金属	晶体结构	杨氏模量 (GPa)	刚性模量 G (GPa)	体模量 K (GPa)	泊松比	K/G
Os	h. c. p.	560	220	380	0.25	1.73
Ir	f. c. c.	538	214	378	0.26	1.76
Re	h. c. p.	472	180	340	0.26	1.89
Ru	h. c. p.	430	172	292	0.25	1.71
W	b. c. c.	396	151.4	318.6	0.29	2.11
Rh	f. c. c.	386.4	153	280.1	0.26	1.83
Pd	f. c. c.	128.3	46.1	190.9	0.39	4.13
Pt	f. c. c.	174	62.2	280.9	0.39	4.52
Au	f. c. c.	80.2	28.2	174.6	0.42	6.18

元素的力学性能与温度（表9-13）有关。f. c. c. 贵金属单晶的弹性模量，在[100]，[110]和[111]方向有相当大的差异，导致单晶（表9-14）和具有织构的多晶体中弹性的各向异性。

表9-13 弹性模量的温度关系(Jönsson,1995)

金属	T(℃)	E(GPa)
Rh	20	386
	900	291
Pd	20	124
	800	91
Ag	20	82
	900	40
Ir	20	538
	1000	434
Pt	20	173
	1000	115

表9-14 不同晶向的弹性模量(Jönsson,1995)

NM	晶向	E(GPa)
Ag	[100]	44
	[110]	82
	[111]	115
Au	[100]	42
	[110]	81
	[111]	114
Pd	[100]	65
	[110]	129
	[111]	187
Ir	[110]	480
	[111]	660

热电性能

贵金属的热电性能有很大的实际意义。贵金属做的热电偶,由于它们的耐热性和抗氧化性好而用于高温测量。热电势定义为用 mV 表示的电压,$E_{A,Platinum}$。它是由材料 A 做成的线与由物理纯铂制成的线相连接后,在两个测量点之间的温度差产生的。若在热接点上电流由铂流向材料 A,则热电势为正。这是材料的特性并决定着不同材料的基本热电性能。表9-15给出了纯贵金属与铂配对热电偶在不同温度时的热电势。用合金化元素能改变热电势(表9-16)。贵金属合金热电偶的成分和热电势见9.5.2.4节。

表9-15 贵金属的热电势(Diehl,1995)

T(℃)	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Au
−50		−0.2	+0.2	−0.1	−0.2	−0.1
+100	0.684	0.70	−0.570	0.74	0.66	0.77
+200	1.600	1.61	−1.23	1.77	1.525	1.834
+800	9.519	10.16	−7.98	13.36	9.246	12.288

a. E_A,Pt(mV)。

表9-16 贵金属合金的热电势[a]

合金		T(℃)	成分(加入的合金组元 wt%)			
基体	添加剂		10	30	60	80
Rh	Ir	1000	15.15	17.40	18.25	17.05
Pd	Ag	100	−1.1	−2.4	−1.2	−0.1
		1000	−23.5	−44.4	−26.2	−1.1
Pd	Au	100	−1.0	−1.7	−3.5	−0.5
		1000	−14.5	−24.1	−42.7	−10.5
		1300	−22.0	−34.0	−54.0	−14.0
Pd	Pt	100	0.32	0.83	0.63	0.37
		1000	−2.1	7.8	8.9	6.5
		1300	−5.2	8.0	11.8	8.6
Pd	Ni	100	−0.8	−1.47	−1.75	−1.73
		1000	−9.4	−9.4	−10.9	−11.9
Ag	Au	100	0.56	0.44	0.42	0.49
		700	8.6	7.0	6.8	7.3

a. E (mV)。

微量磁性杂质特别是铁，甚至低到10亿分之一的水平，就会影响金的低温输电性能（“Kondo效应”）。杂质使电阻率出现极小值，同时使热电势、磁致伸缩和磁化率异常（Kondo，1969）。这些变化可用来确定金中含量低至≈0.01ppm的铁（Kopp，1976）。
·p.492·

磁性

元素的磁性可用质量灵敏度 χ_m 来描述和度量。它是由抗磁性 χ_{Dis} 和顺磁性 χ_{para} 两部分所组成：
·p.493·

$$\chi_m = \chi_{Dia} + \chi_{para} \tag{9-3}$$

且

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \tag{9-4}$$

Curie's 定律和

$$C = \frac{M^2}{3R} \tag{9-5}$$

式中，M 是摩尔磁矩；R 为气体常数。

贵金属的磁性很弱，银和金（还有铜）在金属状态都是抗磁性的，而铂族金属则是顺磁性的。表9-17给出了0℃和20℃时贵金属的磁化率。银和金的抗磁性灵敏度，与0℃和熔点间的温度无关。钯和铂的顺磁性灵敏度，随温度升高而减小，而铑、铱、钌和锇的顺磁性灵敏度，相反地随温度升高而增大。测定磁矩用来确定合金和化合物中元素的氧化状态。由于d能级几乎全填满的过渡族金属的最后几个元素，其外s层和较低d电子能级间的能带很窄，交互作用因10d电子层的填满而发生。顺磁性的钯溶于抗磁性的铜中形成抗磁性合金。在该合金中钯不贡献导电的电子。很明显，金属钯按下式部分地离解：
·p.494·

$$Pd_{Dia} \rightleftharpoons Pd^{+}_{Para} + e^{-} \tag{9-6}$$

表9-17　贵金属的磁化率（Diehl，1995）

金属	χ(0K) ($10^{-9}m^3 \cdot kg^{-1}$)	χ(20℃) ($10^{-9}m^3 \cdot kg^{-1}$)
Ru	4.85	5.15
Rh	11.56	12.44
Pd	82.68	63.89
Os	0.60	0.69
Ir	1.29	1.51
Pt	13.32	12.19
Ag	−2.5	−2.5
Au	−1.7	−1.76

表9-18　贵金属的磁致伸缩（Diehl，1995）

金属	s_1 ($10^{-22}m^2 \cdot A^{-2}$)
Ru	−1.4
Rh	11
Pd	−39.4
Ir	3.8
Pt	−32
$Rh_{0.50}Ir_{0.50}$	9.5
$Rh_{0.50}Pd_{0.50}$	27
$Ir_{0.60}Pd_{0.40}$	13.4
$Pd_{0.67}Pt_{0.33}$	−17.4
$Pd_{0.33}Pt_{0.67}$	−79

该式说明钯的顺磁性，是被金属铜的高浓度电子云所压抑。此成分范围内（见9.3.2.3)的有序相，比无序固溶体相的抗磁性灵敏度更高。仅含钯量高于50at%的 Cu-Pd 无序合金是顺磁性的。氢溶于钯中发现有类似的行为，合金成分为 $Pd\text{-}H_{0.66}$时，钯的顺磁性降至零，得到纯的抗磁性 Pd-H 合金(Lewis，1967)。在这些合金中，氢占据钯点阵中八面体的间隙位置。

PGMs 在磁场 H 的作用下显示磁致伸缩

$$\frac{\Delta l}{l} = S_l H^2 \tag{9-7}$$

式中，l 为试样长度，S_l为比磁致伸缩（表9-18)。在此基础上并结合有序化过程，Pt-Fe 和 Pd-Fe 系合金的成分在 Fe_3Pt 和 Fe_3Pd 化学计量附近时（像 Fe-Ni 合金，即 Ni-Fe36，"Invar")，显示零或负的热膨胀系数，尽管其磁性能相同(Kussman 和 Von Rittberg，1950；Kussman 和 Jesson，1962)。

光学性能

光学性能是和光子与 s 及 d 电子的交互作用密切相关的。光学常数反映有关电子能带结构、自由电子和结合电子的参与、相的形成和有序化过程及点阵缺陷的信息。颜色是由光子吸收引起能带间电子跃迁对光作选择性吸收造成的。光子能被刚低于 Fermi 面的满带中激发的一个电子所吸收。此带和 Fermi 面间的能量差异，决定着由于带间电子跃迁而可被吸收光子的最低能量。

·p. 495·

贵金属的反射率和颜色，对手饰和牙料合金、光学和热反射镜都特别重要。辐射率值对于用高温计测量温度的标定是需要的。

用反射光与入射光强度之比定义为反射率(Hummel，1971，1)

$$r_{opt} = \frac{i_r}{r_0} \tag{9-8}$$

对于垂直入射光，反射率由下列关系式与折光指数 n 及消光系数 κ 连系起来：

$$r_{opt} = \frac{(n-1)^2 + n^2\chi}{(n+1)^2 + n^2\chi} \tag{9-9}$$

图9-8和图9-9示出了块状贵金属在波长从0.2至5μm 范围内及可见光的反射率。贵金属的反射率高，是与 Hagen-Rubens 关系一致的(Hagen 和 Rubens，1903)

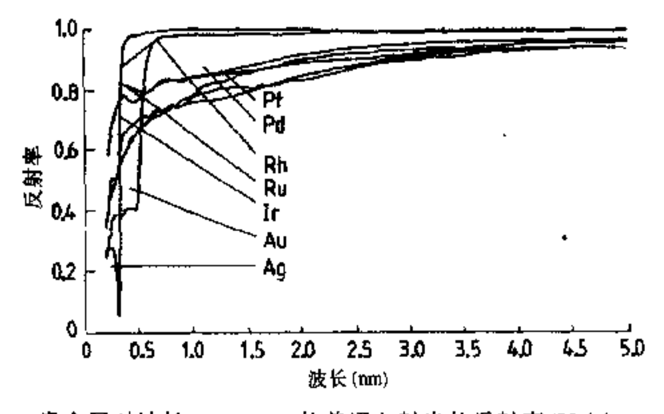


图9-8 贵金属对波长0.2－5nm 的普通入射光的反射率(Völcker，1995)

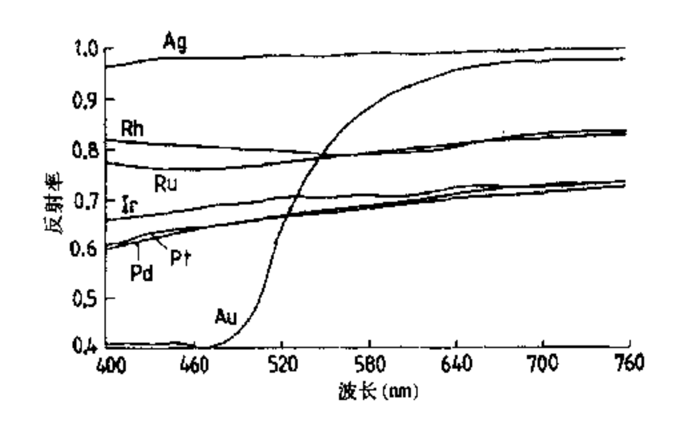


图9-9　贵金属对可见光的反射率(Völcker,1995)

$$r_{opt} = 1 - 2\sqrt{\frac{\nu}{\sigma_e}} \tag{9-10}$$

式中,ν 是光的光学频率;σ_e 是导电率。上式表明频率低时导电率高的金属也是良好的光学反射体。按照 Hagen-Rubens 关系,在可见光和红外线范围内,银有最高的反射率。因而银涂层用于光学镜、反射器和透光、隔热用建筑窗、门玻璃等。对光学镜和反射器,其表面都复以铑膜防腐蚀;建筑玻璃则用光学透明的氧化物涂层保护,同时也可作为抗反射涂层。在红外线和可见光范围内,反射率随波长减短而很慢降低,但在314nm 紫外线波段内,会急剧地降低到仅百分之几的最小值。这一现象归咎于通过吸收具有临界门槛能量≈4eV 光子的带间跃迁。这种跃迁带一个 d 电子到达 Fermi 面(Hummel,1971,2)。

·p. 496·

金的反射率在可见光范围内的≈550nm 处会明显降低,在近紫外线波段内,则具有 r_{opt}≈0.25的最小值。由于 d 能带处于较高的能级,带间的跃迁在可见光范围内,以较小的能量(≈2.5eV)便可实现。反射光包含了560nm 以上全部波长的光,它显现出典型金黄色。在红外线范围内,由于金的反射率高,故金膜常用于辐射加热和干燥设备、大建筑的隔热窗户和作为保护宇航器及抗过量太阳辐射宇航外衣的反射涂层。超细金粒("gold-black",即金黑)具有光的选择性吸收能力。在可见光范围,其反射率小于0.01,在红外线范围内小于0.1。故金黑成为一种优秀的辐射探测器用的吸光表面涂层,还适作捕捉太阳能用选择性吸收薄膜(MeKenzie,1978)。

铂族金属的反射率都较低。对于具有非彩色的但其反射率比银约低≈20%的铑,在可见光范围内,随光的波长减小其特性的跌落值最小。由于它的耐蚀性高,铑的薄膜可用作银表面的防腐蚀层。锇和铱在波长低于100nm 范围内是有效的反射体(Hass 和 Hunter,1974),故用作真空 UV(紫外线)光谱学的镜面涂层,以研究用铝基镜不能发现的天文现象。涂复铱的镜已用于为加强宇宙天文学的探测工作而采用的宇航火箭中大孔径望远镜上(Herzig 和 Spencer,1982;Herzig,1983)。

薄膜的透光能力取决于波长及膜厚。薄的金膜显现绿色透射光。光子在金属表面的透射深度在10^{-6}cm 范围内。超过此厚度,透光能力很快降低。

·p. 497·

发现带色的贵金属合金,有不同的结构和成分。表9-19给出了某些例子。成分为 Li_2NMX(X 为3或4族金属)的合金,当它着了色时具有 Zintl 相结构(Hummel,1971,3)。

表9-19 带色的贵金属合金(Hummel,1971)

合金	色泽	附注
Ag-Zn(β-相)	玫瑰红	
Ag-Au(70)	绿-黄	
Al_2Au	紫	
KAu_2	紫	
Au-Zn-Cu-Ag	绿	
$AuIn_2$	蓝	
Zintl 相		
Li_2AgAl	黄-玫瑰红	VEC1.5
Li_2AgGa	淡黄	VEC1.5
Li_2AgIn	金-黄	VEC1.5
Li_2AgTl	紫-玫瑰红	VEC1.5
Li_2AuTl	绿-黄	VEC1.5
Li_2AgSi	玫瑰红-紫	VEC1.75
Li_2AgGe	玫瑰红-紫	VEC1.75
Li_2AgSn	紫	VEC1.75
Li_2AgPb	蓝-紫	VEC1.75
Li_2AuPb	紫	VEC1.75

VEC＝价电子浓度。

辐射率定义为

$$\varepsilon = 1 - r_{opt} \tag{9-11}$$

且取决于材料、辐射光的波长、温度和材料的表面状态。这在高温测量中标定相对于黑体辐射的偏差值有重要意义。表9-20列出了某些贵金属的辐射率(Smithells 和 Brandes,1977)。

表9-20 贵金属在1000℃[a]时的辐射率(Smithells,1977)

金属	Ag	Au	Rh	Pt	Ir	Pd	Ru	Os
辐射率	0.055[b]	0.16	0.22	0.29	0.36	0.37	0.42	0.52

a. 波长0.65um,b. 在800℃。

9.3 合　金

9.3.1 概论

贵金属之间、许多B族和A族金属间相互形成大量的合金和金属间化合物。在大多数情况下,这些合金具有 f.c.c.,h.c.p.或b.c.c.晶体结构,但也有大量的各种不同类型晶体结构的金属间化合物。其中的许多化合物在很宽的成分范围内都是稳定的,且是金属相而非确定化学计量成分的金属间化合物。

9.3.2 贵金属合金系中相的形成

9.3.2.1 初生固溶体

含其它金属的贵金属合金系中的固溶体一般是替代型,其中溶质原子替代了在点阵

位置上的某些溶剂原子。钯和铂与小原子的溶质如氢和炭形成间隙式固溶体。在某些合金系的固溶体范围内,发现有序化反应形成同样或相似点阵类型的超点阵。这些转变都会伴随着力学和物理性能的改变。他们在贵金属合金的硬化和磁性合金的生产中找到了实际应用。一般仅在组元具有相同或相似的晶体结构、溶质和溶剂的原子尺寸差不大于15%时才能形成替代式固溶体("尺寸因素",Hume-Rothery 等,1934)。

·p. 498·

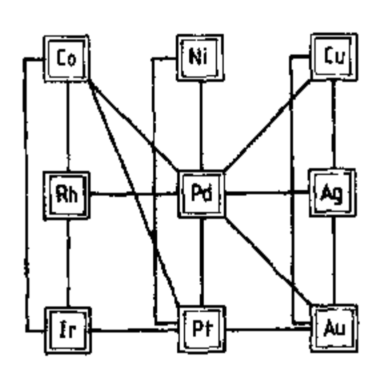


图9-10 连接线指出了形成连续固溶体的二元系

在多数贵金属之间,在金、钯、铂和第一长周期中相应于贵金属的同族金属:铁、钴、镍之间形成连续固溶体。图9-10示出了这些二元合金系,表9-21列出了以百分数表示的原子直径差异的相应尺寸因素。具有连续固溶体区域的某些二元系,在刚低于固相线(Au-Ni 和 Al-Pt)的位置,便形成了在低温下具有温度依从性相界的溶混隙。认为均质合金分离成两个相互饱和的固溶体的倾向,是与合金组成的熔点温度差异有关(Raub,1959)。Pt-Ir,Pt-Rh,Pt-Au 和 Au-Ni 合金的溶混隙的临界温度,随合金组元的熔化温度差异增大而增大。在 Pt-Au 系中溶混隙很接近固相线。在以上考虑的基础上,对 Pt-Ag 系包晶相图的形成,可给出定性的解释。其中组元熔化温度的稍大差异,引起溶混隙的明显增大,导致完全的相分离。

表9-21 连续固溶体合金系中的尺寸因素

合金系	原子直径差(%)
Co-Rh	7.3
Co-Ir	8.3
Co-Pd	9.8
Co-Pt	9.3
Ni-Pd	10.4
Ni-Pt	10.2
Cu-Pd	7.2
Cu-Au	11.4
Ph-Ir	0.9
Rh-Pd	2.3
Ir-Pt	1.2
Pd-Pt	0.2
Pd-Au	4.8
Pd-Ag	5.0
Au-Ag	0.2

银和金与B族金属的合金化行为具有系统的关系。具有尺寸因素有利的组元,其溶解度由价电子数目与原子之比"电子浓度"(e/a)给定。用下式计算 e/a(Hume-Rothery,1956,1):

$$\frac{e}{a}=\frac{v(100-x)+\nu x}{100} \qquad (9\text{-}12)$$

式中,v=溶剂的价数,ν 和 x 分别是溶质的价数和原子百分数。含B族元素的银和金合金,其 e/a 值分别为≈1.4及≈1.3。e/a 值随溶质的价数增大而减小(表9-22)。增大溶质价数,导致形成更有限的固溶体。相同的等价成分(即溶质原子百分数乘其价数)的合金,在准确范围内有相同的液相点(Hume-Rothery 和 Reynolds,1937)。

表9-22 金和银合金的电子浓度

(Hume-Rothery,1956,6)

Ag 合金,e/a		金合金,e/a		$\Delta e/a$
Ag-Cd	1.428	Au-Cd	1.33	0.098
Ag-In	1.404	Au-In	1.255	0.149
Ag-Sn	1.335	Au-Sn	1.205	0.130
Ag-Sb	1.29	Au-Sb	1.045	0.245

·p. 499·

按照二元合金中不同价数组元的互溶度的一般原则(Hume-Rothery,1956,2),高

于一价的溶质在银和金中的溶解度，常高于银和金(还有铜)在这些元素中的溶解度。表9-23列出了一些B族金属在银和金中的最大固溶度以及银和金在这些B族金属中的最大固溶度值。在所有情况下，有利的尺寸因素是任何有明显固溶度的必要前提。实际的尺寸因素可能进一步地受到溶质原子离子化程度的影响。

表9-23 B族元素在银和金中的固溶度以及银和金在这些基本金属中的固溶度(Hume-Rothery,1956,7)

溶质金属	Ag				Au			
	最大溶解度				最大溶解度			
	溶解度(at%)	温度(℃)	Ag(at%)	温度(℃)	溶解度(at%)	温度(℃)	Au(at%)	温度(℃)
Mg	29.3	759	4	471	32.5	827	—	
Zn	40.2	258	5	431	31	642	5	423
Cd	42.2	300	7	343	32.5	625	3.5	309
Hg	37.3	276	—		2.6	420	—	
Al	19.9	448	24	566	16	545	—	
Ga	18.7	611	<3	25	12	455	—	
In	20	693	—		12.6	647	—	
Tl	13.2	550	—		<1	800	—	
Si	—		—		—		—	
Ge	9.6	651	—		3.2	356		
Sn	12.5	724	—		6.8	498	0.2	217
Pb	2.8	600	—		—		—	
As	8.8	595	—		—		—	
Sb	7.27	702	—		1.1	550	—	
Bi	0.8	259	—		—		—	

A族元素在银和金中的固溶度，不能调整到确定的 e/a 值。第一长周期过渡族元素在金和银中的固溶度，明显地高于第二和第三周期过渡族元素的固溶度(表9-24)。这是因为具有b.c.c.结构金属的d-电子的参与作用逐渐地加强，随着原子数目增大形成了定向的键合(Raynor,1976,1)。三元系中的固溶度也是由限定的 e/a 比值保持为常数的势态所确定。价数和原子尺寸的差异所引起的溶剂点阵的歪扭，影响富溶剂角内固溶度的变化。在Ag-Mg-Sn系中这种固溶度被降低，而在Ag-Zn-Sb和Ag-Cd-Cu系中，发现增大了固溶度。

·p.500·

表9-24 A族金属在金中的固溶度(Raynor,1976,4)

周期表中的族别	溶质	最大溶解度(at%)	温度(℃)
4A	Ti	13	1123
	Zr	7.25	1065
5A	V	59	1400
	Ta	11.3	1000
6A	Cr	49.7	1160
	Mo	1.25	1054
7A	Mn	30.8	960
	Re	0.1	1000
8a	Fe	75	1168
	Ru	0.5	950
8b	Co	23.5	996
	Rh	0.56	900
8c	Ni	100	
	Pd	100	

9.3.2.2 金属间化合物

e/a 化合物(Hume-Rothery 相)

铜、银和与具有相同或相似晶体结构的 B 族金属，在成分对应于 e/a 值为3/2，21/13及7/4(Hume-Rothery 相)时，则形成金属间化合物。这些相的大多数，扩展到一定成分范围，具有均质的单相结构。这些 e/a 值和确定的晶体结构间的关系，基本上可用自由电子的能带理论来解释。观察到的 e/a 值，都接近 Fermi 球接触到相应晶体结构的第一 Brillouin 区边界的电子浓度：对 f.c.c.(α)为1.36，b.c.c.(β，β′)为1.48，复杂立方(γ)为1.54，h.c.p.(ε)相为1.69(Kittel，1986)。

表9-25 NM3/2化合物(Raynor，1976，2)

相范围	晶体结构 type	结构	合金系
β	W	A2 cubic	Au-Al(HT)[a]
		O_h^9-Im3m	Ag-Al
β′	CsCl	B2 cubic	Au-Mg
		O_h^1-Pm3m	Au-Zn
		B19 斜方	Au-Cd
		D_{2h}^5-Pmcm	
μ	β-Mn	A13 cubic	Au-Al(LT)[b]
		O^6-$P4_23$	Au-Al
		O^7-$P4_13$	
ρ	Mg	A3 六方	Au-Al
		D_{6h}^4-$P6_3mmc$	Au-In
			Au-Sn
			Ag-Al
			Ag-Sn

a. HT=高温变体； b. LT=低温变体。

3/2电子化合物有不同的晶体结构，由溶体价数、温度、尺寸因素和电负性差异的影响来确定(表9-25)。组元电负性的差异增大，有利于有序 β′-相的形成，导致不同类原子占据近邻的点阵位置。在 Au-Zn、Au-Cd 和 Au-Mg 二元金合金系中发现了 β′相，然而二元银合金系中，只在 Ag-Mg 合金中存 β′相(Raynor，1976，2)。

在成分接近 e/a 值为21/13(表9-26)的二元贵金属合金中，形成了 γ 黄铜结构。每单位晶胞含有52个原子的复杂立方结构，若所有能级都填满，则在电子能带中容纳90个电子，这在理论上是可能的。它的单相范围达到 $e/a=1.54-1.7$，对应于每单位晶胞88个电子的最大占领数。相的稳定性条件取决于点阵歪扭的形成和组元间的电化学交互作用。两者均可使单相范围移向较高的 B 族金属含量。这已在 Au-Zn 系中发现，其中 γ 相已扩展到超出 $e/a=1.7$的极限。在这种情况下，γ 相是依靠形成有缺陷的结构来稳定化的。这种有缺陷的结构是通过遗漏相应的原子数目形成的，以便保持每单位晶胞88个电子的最大数目。在 Ag-Al，Ag-Mg，Au-Mg 系中未形成 γ 相。Ag-Al 系中非常小的点歪扭能稳定密排六方相，这种密排六方相形成具有7/4电子化合物的连续固溶体区。在 Ag-Mg 和 Au-Mg 系中，因有强的电化学交互作用，γ-相的形成便被抑制，使相应的相界移到了有效的 e/a 值范围以外(Hume-Rothery，1956，3；Raynor，1976，3)。

·p.501·

铜、银和金与亚 B 族金属形成的7/4型电子化合物，都是密排六方结构。

其它金属间相

除这些 e/a 决定的结构外，贵金属合金中还有巨大数量的其它金属间相。它们的大多数具有主要是立方、六方或四面体对称的金属特性。典型结构的例子列于表9-27。

表9-26 *e/a* 型化合物(Hume-Rothery,1956,8)

电子/原子比=3:2			电子:原子比=21:13	电子:原子比=7:4
体心立方结构	复杂立方结构("β-锰")	密排六方结构	"γ-黄铜"结构	密排六方结构
CuBe	Cu_5Si	Cu_3Ga	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
CuZn	AgHg	Cu_5Ge	Cu_5Cd_8	$CuCd_3$
Cu_3Al	Ag_3Al	AgZn	Cu_5Hg_8	Cu_3Sn
Cu_3Ga	Au_3Al	AgCd	Cu_9Al_4	Cu_3Ge
Cu_3In	$CoZn_3$	Ag_3Al	Cu_9Ga_4	Cu_3Si
Cu_5Si		Ag_3Ga	Cu_9In_4	$AgZn_3$
Cu_5Sn		Ag_3In	$Cu_{31}Si_8$	$AgCd_3$
AgMg		Ag_5Sn	$Cu_{31}Sn_8$	Ag_3Sn
AgZn		Ag_7Sb	Ag_5Zn_8	Ag_5Al_3
AgCd		Au_3In	Ag_5Cd_8	$AuZn_3$
Ag_3Al		Au_5Sn	Ag_5Hg_8	$AuCd_3$
Ag_3In			Ag_9In_4	Au_3Sn
AuMg			Au_5Zn_8	Au_5Al_3
AuZn			Au_5Cd_8	
AuCd			Au_9In_4	
FeAl			Mn_5Zn_{21}	
CoAl			Fe_5Zn_{21}	
NiAl			Co_5Zn_{21}	
NiIn			Ni_5Be_{21}	
PdIn			Ni_5Zn_{21}	
			Ni_5Cd_{21}	
			Ni_5Zn_{21}	
			Rh_5Zn_{21}	
			Pd_5Zn_{21}	
			Pt_5Be_{21}	
			Pt_5Zn_{21}	
			$Na_{31}Pb_8$	

表9-27 金属间相的结构类型

相别	结构	NM 相
CsCl	B2 立方	PdTi,PtLi,TiPt(H),PtZr,PtHf,PtMn,Au-RE*
	O_h^1-Pm3m	
$MoSi_2$	C11b 四方	$AuZr_2$,Au_2Zr,$AuHf_2$,Au_2Hf
	D_{4h}^{17}-i/mmm	$AuMn_2$,Au_2Mn_5 Pt_3Hf_2,Pd_2Hf,Au_2Al,Au_2Ti
		Au-RE,Ag-RE,$PdZr_2$,Pd_2Zr,Pt_2Si
Laves	C15 立方	$NaAu_2$,$AuBe_2$,$PbAu_2$,$BiAu_2$,Pt_2Li,
$MgCu_2$	O_h^7-Fd3m	Pt_2Ca,Pt_2Ba,Pt_2-RE
$MgZn_2$	C14 六方	$CaAg_2$,$ZrIr_2$,$ZrRu_2$,$ZrOs_2$
	D_{6h}^4-$P6_3$/mmc	MgZnAg,MgAuAg,MgAgAl
NiAs	B8 立方	PtB,Pt_3In_2,PtSb
	D_{6h}^4-Pb_3/mmc	PtFe,Pd_3Pb_2,Pd_5Sb_3,PdSb
	↓	

续表

相别	结构	NM 相
	C6 六方	
	D_{3d}^3-P $\bar{3}$m1	
MnP	B31 斜方	AuGa, PdSi, PtSi, PdGe, IrGe, PtGe
	D_{2h}^{16}-Pcmm	PdSn, RhSb, PdSb
CaF_2	C1 立方	
	O_h^5-Fm3m	
	“同晶体”	$PtSn_2$, $PtIn_2$, $AuAl_2$, $AuGa_2$, $AuIn_2$, $PtAl_2$
	“反同晶体”	Ir_2P, AgMgAs
	($MgSn_2$-type)	
	β-立方 T_d^2-F $\bar{4}$3m	

CsCl 结构主要出现在含稀土金属的金和银化合物及含3A 过渡族金属的铂族金属化合物中。

·p. 502·

对 $MoSi_2$型结构($C11_b$结构)，在这里形式上认为是一种 AB_2型结合，贵金属可以取 A 或 B 位置。当它们与4A 族元素(锆、铪)或锰合金化时，该相具有不同的轴比。占统治 B 位置的金属决定着化合键的特性。在 B 位置的贵金属或亚 B 族元素，则形成了相应的配位数为10的低轴比相。若4A 族元素处于 B 位置，它们会引起较强的定向参与并形成杂化键。这就产生了配位数为8的较高轴比，且会稳定 b. c. c. 结构。

Laves 相(C15结构，Hume-Rothery，1956，4；Haasen，1984，1)是由原子直径比≈1.2的 AB_2型化合物形成的。这种密排结构主要由几何条件决定。依据它们的原子直径比，A 和 B 原子是可以互换的。在立方的 $MgCu_2$和六方的 $MgZn_2$结构型的二元和三元合金中，发现贵金属可替换一个 B 组元(Massaski，1983)。两种结构都是高度对称的。A 和 B 原子都处在两个彼此贯通的点阵上，该点阵内较大的原子容纳在 B 原子构架的空隙中，而 B 原子则在四面体的位置上(Girgis，1983)。

·p. 503·

β-W 相(A15结构)出现在 AB_3成分的化学计量相中。B 原子占据 b. c. c. 点阵，具有12个近邻 A 原子。在 Nb_3-NM 化合物中有贵金属。这些相是具有较高临界温度的超导相，其临界温度按锇、铱、铑、铂和金的顺序升高(Cahn 和 Haasen，1983)。

在 Ni-As 结构中(B8结构)，贵金属与过渡族金属是按等原子比例结合的。这些化合物因具有三种不同的间隙位置(八面体、四面体和三方的)，故显示出显著的均质范围。这些间隙可为更电负性的金属组元以不同的填满程度所填充。在对应的贵金属化合物中，过渡族金属原子占据密排六方面的位置，贵金属原子填充于八面体的空隙中。它们形成贵金属层，位于过渡族金属原子层之间，而这些过渡族金属原子，是在具有六个最邻近的简单六方体晶面之间的。纯 NiAs 化合物的轴比 c/a≈1.6，而该种结构型的贵金属化合物，其轴比范围在1.39－1.28内(表9-28)。贵金属原子间的较小距离，对提高金属特性有贡献。银不形成 NiAs 型相，因为与铜和金比较，它有更紧密结合的 d 壳层。

表9-28 Ni-As 相的轴比(Hume-Rothery,1956,9)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
S	1.75	1.73	1.67		1.68	1.54	1.55						
Se	1.75	1.67	1.63		1.64	1.46	1.46						
Te	1.66	1.60	1.52	1.63	1.49	1.38	1.35			1.37			
			1.56			1.43	1.37						
As				1.53			1.39						
Sb			1.33	1.40	1.25	1.34	1.31			1.37		1.32	
Bi				1.42			1.31		1.39				
Ge					1.25	1.27	1.27						
Sn				1.24	1.23	1.23	1.25	1.21	1.28	1.29	1.40	1.32	1.28
Pd										1.28	1.39	1.28	
Ga							1.25						
In							1.23	1.23					

NiAs 结构可由小的原子移动而转变成相似的正交系 B31结构(Hume-Rothery,1956,5)。这表明贵金属化合物中可含有3B、4B 和5B 族元素。

在 CaF_2结构(C1结构)的化合物中,贵金属可占据 A 或 B 位置。在 A 位置时它们占据一种 f.c.c. 亚点阵。其结构可认为是一种具有 e/a 比为8/3的电子化合物。在 B 位置("anti-isomorph"反同晶型)时,含贵金属的 CaF_2结构,是与5B 族元素形成的具有明显非金属特性的化合物。

•p. 504•

就固溶体和金属间相形成这两方面而论,贵金属的行为是很复杂的。钌、铱、钯和铂与难熔过渡族金属,尤其是锆和铪(Brewer,1967;Darling,1967,1969),能形成稳定的化合物。铂与高达18at%锆形成固溶体,甚至与 ZrC 和 ZrO 反应形成六方的化合物 Pt_3Zr。PGMs 在钼和钨中有较高的固溶度,这种事实与建立在 b.c.c.,h.c.p. 和 f.c.c. 相(Brewer,1963;Hume-Rothery,1967)的(S+P)电子浓度间的相应关系进行理论计算的结果符合良好。

PGMs 对稀土族金属有较高的亲和力。它们形成许多不同成分和不同结构的金属间化合物。鉴于钐、铕和钆有特别高的热中子吸收截面积,这些 PGM-稀土金属合金对原子能工业是特别重要的(Funstron,1961;Loebich,1971)。

9.3.2.3 超点阵

在许多贵金属合金中,发现了由无序-有序转变形成的超点阵。它们的出现是由于合金化组成的电化学性能或原子尺寸的明显差异所致。因此在像 Ag-Au 和 Ag-Zn 系中不形成稳定的超点阵,而在像 Au-Zn 和 Ag-Mg 系中则能形成稳定的超点阵。最通常形成的结构具有 AB 或 AB_3成分,它是由无序态的 f.c.c. 点阵衍生的。依据原子直径间的差异程度,原子重排效应会改变点阵尺寸,即变成四面体的或菱形的结构(表9-29),并可伴生物理、力学和化学性能的明显变化。表9-30列出了形成超点阵的贵金属合金系和相应的超点

阵结构的一些典型例子(Hirabayaski,1991)。有序结构常比相应的无序态有较高的导电率(图9-11;Savitzkii 和 Prince,1989)。热膨胀也有类似的特点。在中间状态出现了硬度和磁性的最大增长。这是由于二种不同的点阵结构相结合,使该状态存在最大的应变。

·p. 505·

表9-29 超点阵形成引起的结构变化

基本结构	成分	超点阵结构		
A1 O_h^5-Fm3m	1:1	$L1_0$	(四方)	D_{4h}^1-C4/mmm
		$L1_1$	(表面体)	D_{3d}^5-R3m
		B2	(立方)	O_h^1-Pm3m
		B19	(斜方)	D_{2h}^5-Pmcm
	3:1/1:3	$L1_2$	(立方)	O_h^1-Pm3m
		DO_{22}	(四方)	O_{4h}^{17}-I4/mmm
A2 O_h^9-Pm3m	1:1	$L2_1$	(立方)	O_h^5-Fm3m
		B2	(立方)	O_h^1-Pm3m

表9-30 贵金属合金系中的成分和超点阵结构(Benner,1991,1)

原子比	成分		超点阵结构	基本结构
3:1 或 1:3	Pd_3Fe $PdCu_3$	Au_3Cu $AuCu_3$		
	Pt_3Fe $PtCu_3$	Au_3Pd		
	Pt_3Ti $PtNi_3$	Ag_3Pt	$L1_2$	f. c. c.
	$PtMn_3$			
	Rh_3Mo	Ag_3In		
	Rh_3W		$D0_{19}$	
	Ir_3Mo			
	Ir_2W	(Au_2Mn)	$D0_{22}$	f. c. c.
	Pd_3V			
	Pd_3Nb			
	Pt_3V			
		Au_3Cd	$D0_{23}$	f. c. c.
		Au_3Zn		
		Ag_3Mg		
2:1	Pd_2V		Ni_2Cr	f. c. c.
	Pt_2V			
	Pt_2Mo			
1:1	PdFe	AuCuI		
	PtFe		$L1_0$	f. c. c.
	PtV			
	PtNi			
	PtCo			
	PtCu			f. c. c.
	PdCu	AuMn	$L1_1$	b. c. c.
		AgCd	$L2_0$ or B2	
		AgZn		
	RhMo			h. c. p.
	IrMo		B19	
	PtMo			
	IrW			
	PtNb			

这些系统中的有序化过程，可通过从无序态淬火（无序态通常使合金变成易于变形的状态），随后在适当温度和时间进行恰当的退火来完成，以得到所需的状态。伴有改变点阵对称性的有序化过程，是最重要的有序转变，具有在磁性转变过程中出现的类似特点。

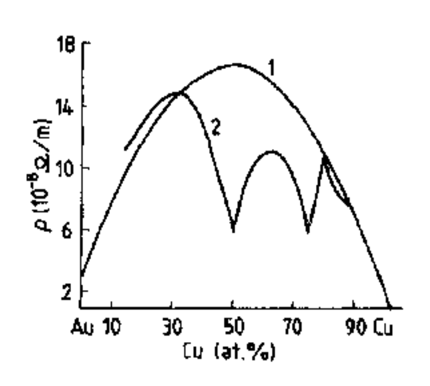


图9-11 Au-Cu 系的电阻率：
1）淬火态，2）空冷态（Savitzkii，1989）

贵金属合金中的无序-有序转变，对硬合金（Au-Cu，Au-Ag-Cu，Pt-Cu，Pd-Cu）的生产，具有实际的重要性，对强磁性 Pt-Co 和 Pt-Fe 合金的生产也是特别有利的。在 Au-Cu 系中，成分为 Cu_3Au，AuCu 和 Au_3Cu（图9-13）时都形成了超结构。

·p. 506·

有序相 Cu_3Au 和 CuAu 在整个特定温度范围内形成长周期的"反相"超结构，它是由不同取向的9个或5个单胞畴的每一个分别通过交替、规则和直线排布从 Ll_0和 Ll_2结构衍生出来的（Tachiki 和 Teramoto，1966）。反相畴界（APB 意指有序范围内的相的外部界限）是在有序畴生长过程中，彼此相遇时形成的。它可影响点阵的几何形状。每个周期的晶胞数目取决于电子浓度（e/a），且可通过不同元素和不同成分进行合金化来改变（Sato 和 Toth，1965）。除 X 射线法外，已用高分辨率电子显微镜取得了有关显微畴的尺寸和分布的详细信息（Hiraga，1980）。

改变 Au-Mn 合金中锰的含量，会产生一系列的不同结构，从 Au_4Mn（Dl_a-型）→$Au_{22}Mn_6$→$Au_{31}Mn_9$（→以 DO_{22}型结构为基础的2d-反相结构）（Terasaki 等，1981）。通过改变 Pt-Ti 系的成分，在 Pt_8Ti→$Pt_{13}Ti$→$Pt_{21}Ti$→Pt_3Ti 成分范围内，也发现了类似的结构（Schryvers 等，1983）。

在10－25wt％Pd 的成分范围内，钯和铜形成四边形 Ll_0结构；在30－50wt％Pd 范围内形成 B2结构。淬火态的 Pd-Cu 合金具有优越的冷加工性。在 Cu Pt 系中，在812℃以下形成长程有序的菱形点阵。等原子的 Pt-Co 合金对永磁体是很重要的。以钴和铂原子排布在交替的晶面上便会出现有序化。在有序化过程中会产生相当大的应力，是立方点阵的{110}晶面上四边形晶片的共格所致。从与无序点阵的{100}面相匹配的 Widmannstätten 组织可观察到这种情况。当有序相与无序相以可匹配的比例共存时，便可产生最佳的磁性能。Pt-Cr 合金在17wt％－65wt％Cr 范围内，显示从 Cu_3Au 到 AuCu 型结构的连续变化。Pt-Cr 相的成分范围为43wt％－84wt％Cr，在≈30at％Cr 时达到磁饱和状态。

Pt-Mo 系中成分在30at％Pt 时，形成 DO_{19}型的一种超导有序相。此时的部分有序态，对最高临界温度（7.5K）也会有最大的影响（Flükiger 等，1972）。Pd-Mn 和 Pd-Fe 合金中的有序 A_3B 相对氢的溶解度，明显地高于相应的无序相。Pd-Mo 合金中，氢能促进较低温度下进行的有序化过程（Flanagen 和 Sakamoto。1993）。

·p. 507·

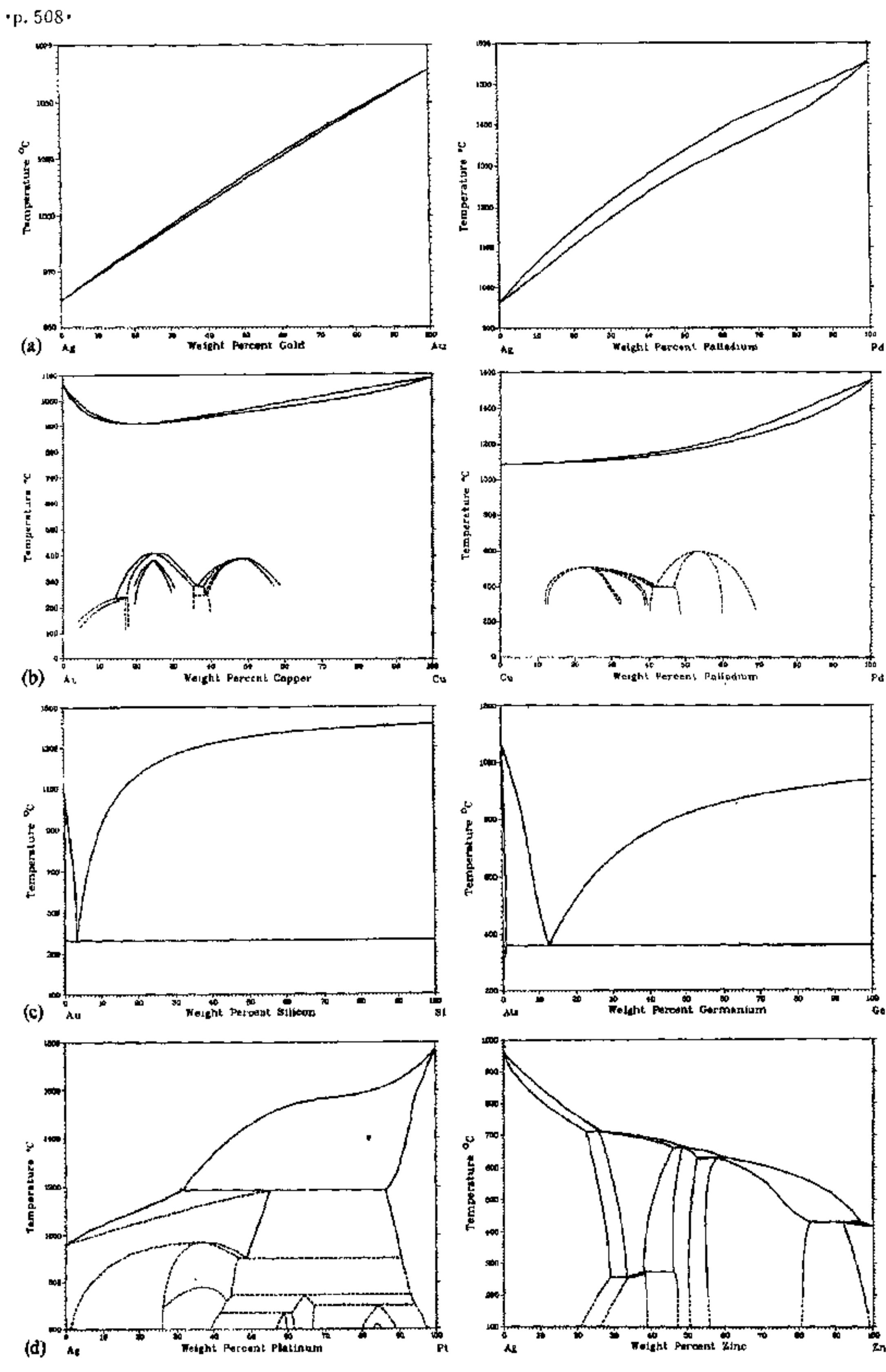
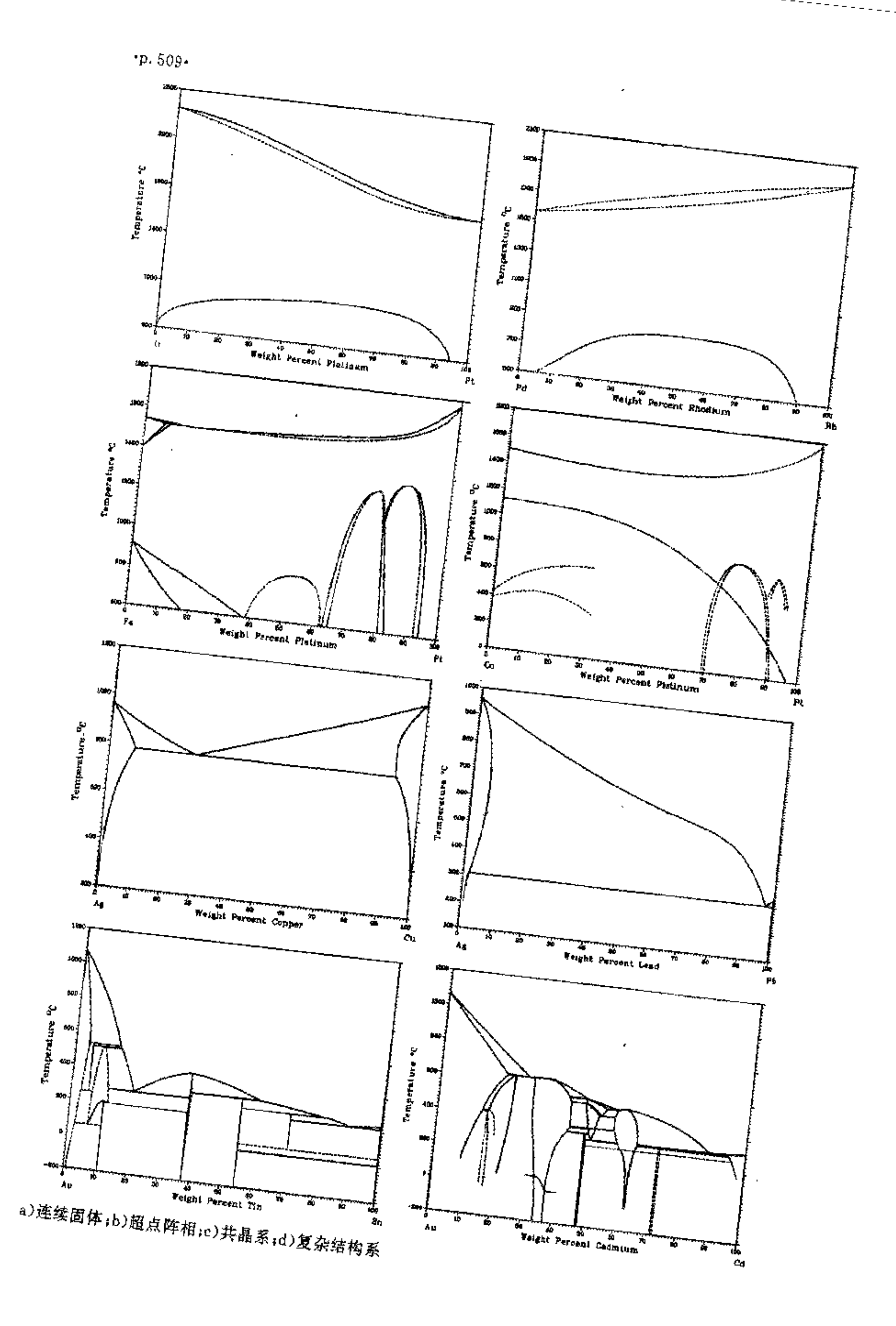


图9-12　二元贵金属系合金相图：



a)连续固体;b)超点阵相;c)共晶系;d)复杂结构系

9.3.3 典型的相图

对于贵金属之间的合金和含有A族及B族金属的合金系相图，显示了具有各种关系的类别。多数二元和不少三元贵金属合金系的详细解说，已载入许多标准出版物中。图9-12示出了一些形成连续固溶体、有序相、溶混隙、共晶系和复杂相的二元系合金相图的典型例子。在形成连续固溶体的合金系中，有三种取决于合金组元原子直径差的特别类

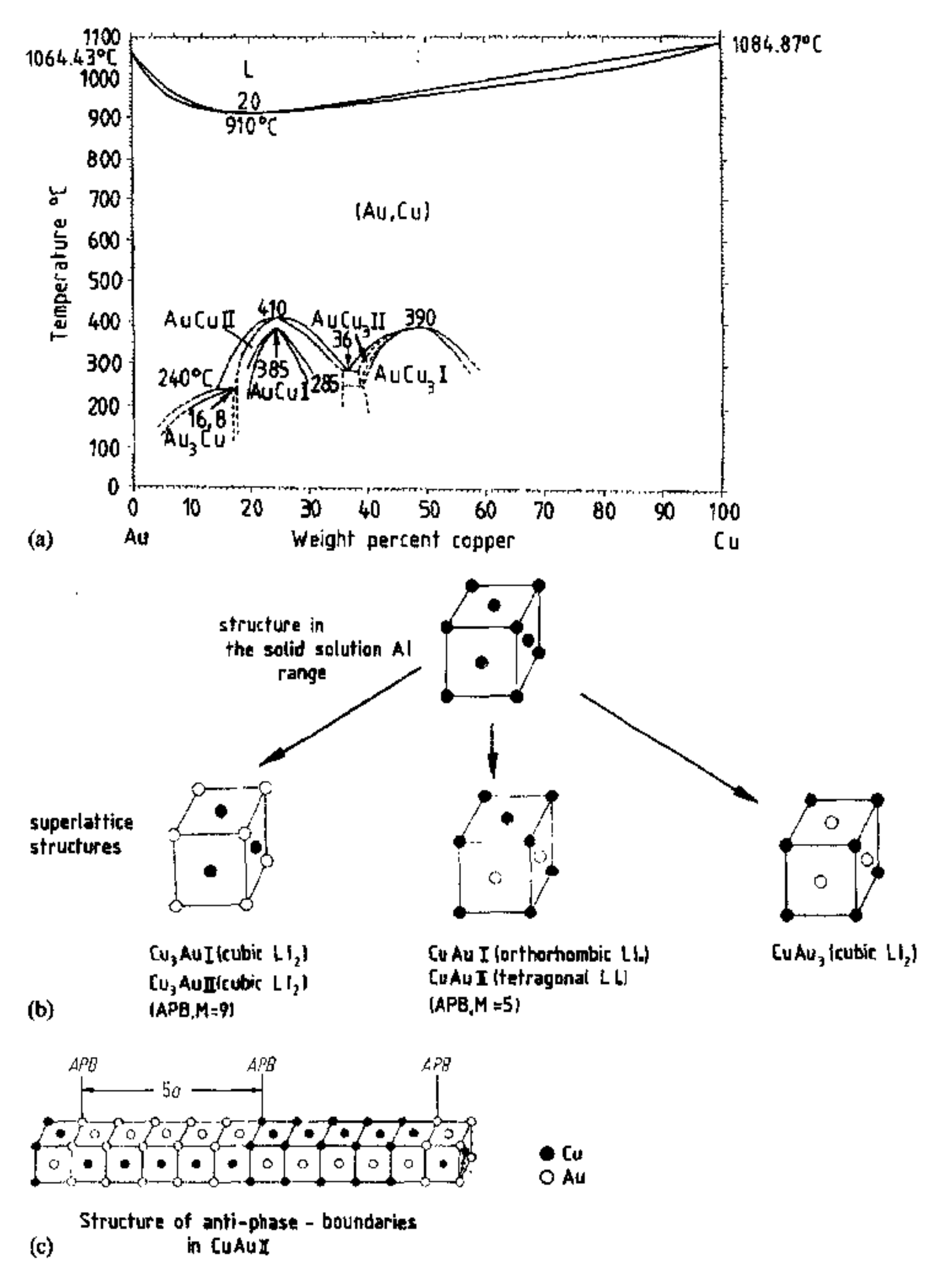


图9-13 Au-Cu系合金中超点阵相的成分和结构；(a)Au-Cu系相图(Massalski，1983)；(b)晶体结构和原子排布；(c)CuAuⅡ反相畴界的结构

型能区分开(图9-14和表9-31)。

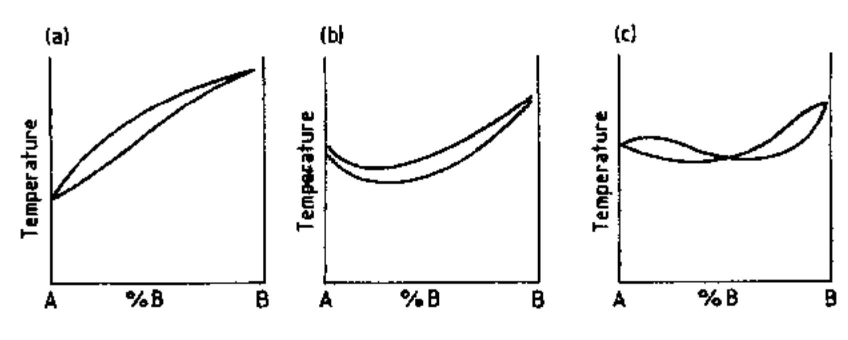


图9-14　连续固溶体的类型:a)A型;b)B型;c)C型

·p. 510·

原子直径差Δ≈12.5%的Ag-Cu系合金,是具有有限固溶体并形成共晶型的系统。在含B族金属的合金系中,α范围的固溶度取决于溶质的价数。金与硅、锗和锡形成共晶成分时有明显低的熔点的共晶合金。含硅、锗的相应的银合金的共晶成分,具有很相近的以at%表示的成分。但其熔化温度稍许高些(表9-32)。

表9-31　形成连续固溶体的系统

合金系	原子直径差(Δ%)	系统类型
Au-Ag	0.2	A
Pd-Pt	0.2	A
Pd-Rh	2.2	A
Pt-Cu	6.9	A+超点阵
Pd-Cu	7.2	B+超点阵
Pt-Ni	9.2	B+超点阵
Pd-Ni	9.4	C
Au-Cu	11.4	C+超点阵

表9-32　含Si,Ge,Sn的Cu,Ag,Au合金的共晶成分及熔点

	Si		Ge		Sn	
	at%	T_m(℃)	at%	T_m(℃)	at%	T_m(℃)
Cu	30	802	36	640	7.7	798
Ag	15.4	830	25.9	651	11.5	724
Au	17.5	370	27	356	20	280

9.3.4　合金元素的影响

9.3.4.1　概述

用贵金属或非贵金属合金化,可得到不同程度的弥散物:如溶质原子、有序相或沉淀相。采用弥散硬化或制成复合材料,可得到特殊的性能。通过合金化使贵金属得到扩展的功能,常用来按照要求在一宽广范围内去影响、改善或调节材料的力学、热学、电工、光学和化学性能。图9-15示出了合金添加剂对硬化影响的某些例子。图9-16是合金添加剂对导电率影响的例子。

9.3.4.2　金属

固溶硬化

·p. 511·

表9-33列出了一些对贵金属有效的硬化元素。由于固溶体中位错和溶质原子间的弹性交

表9-33　NM的硬化元素

NM	硬化元素
Ag	Cu,Mn,Sn,Sb,Al,Mg,Pd
Au	Cu,Zr,Sn,Ge,Co,Ni,V,Be
Pt	Ni,Rh,Ir,Cu,Fe,Ru,Os
Pd	Ru,Os,Ir,Rh,Au,Fe,Co,Ni

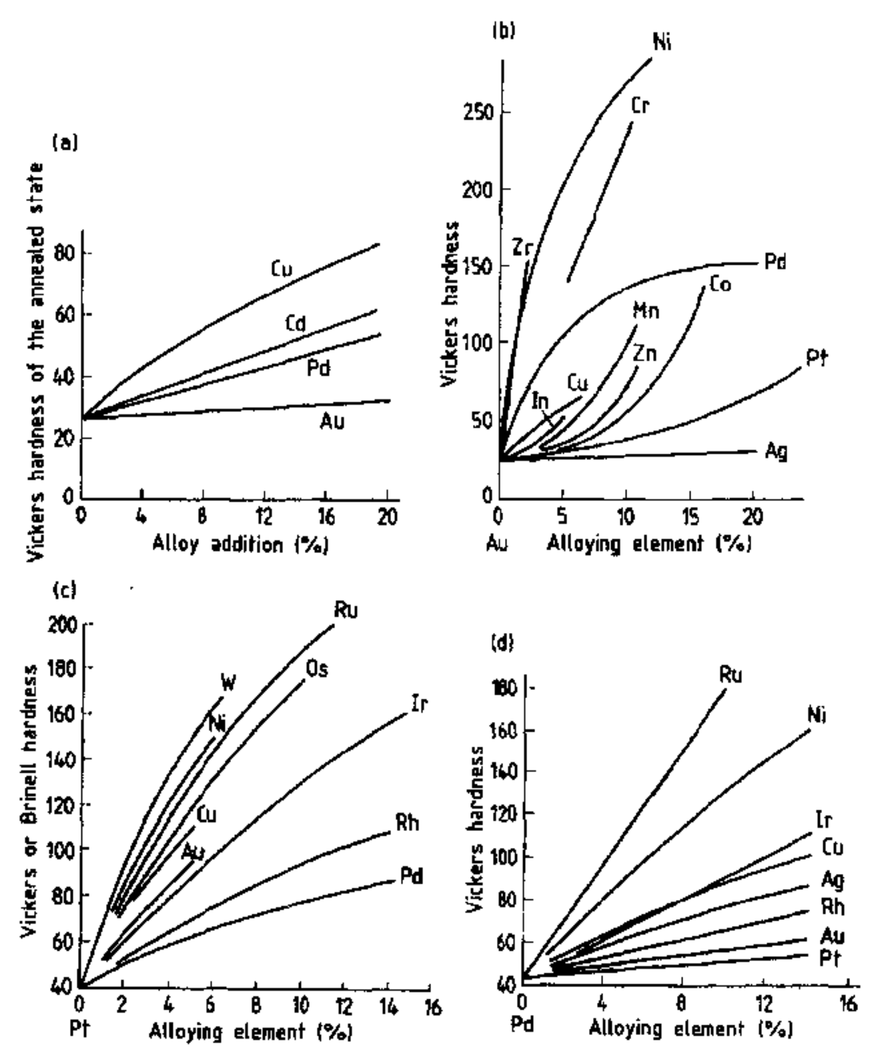


图9-15 贵金属的固溶硬化：(a)Ag(Butts 和 Coxe,1967)；(b)Au(Wise,1964)；(c)Pt(Zysk,1979)；(d)Pd(Wise 和 Vines,1979)

互作用，它比纯金属应有更高的流变应力(Fleischer,1964;Labusch,1970,1981)。银和金合金具有特别的固溶硬化行为。屈服应力取决于溶质的类型和浓度。它们随温度升高而下降到最终值("平台应力",图9-17,Haasen,1979,1983,1984)。这种情况认为是位错和溶质原子团间的交互作用所致，且不能用热激活来松弛。固溶体的临界分切应力 τ_c，对于每一种溶质都是特有的。它们与溶质浓度 c 的依从关系，可按照 Labusch 的理论方法，用下式完满地表达(见图9-18)：

$$\tau_c = A \cdot c^{2/3} \tag{9-13}$$

·p. 512·

式中，A 为比例常数。不同的斜率取决于外来原子的类型。

沉淀硬化

具有溶混隙和作为温度的函数而降低溶解度的合金系可能进行沉淀硬化。在双相区内利用溶混隙或固态下溶解度的温度依从关系可能实现沉淀硬化。这对于 Ag-Cu 合金构

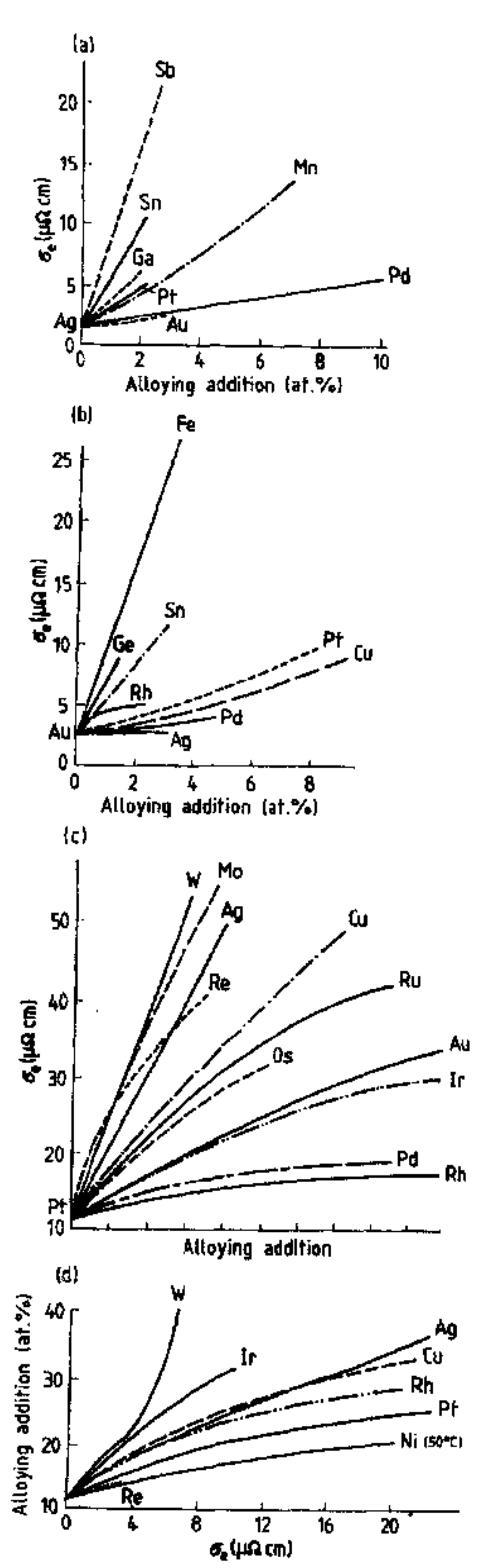


图9-16 合金化元素对导电率的影响:(a) Ag;(b) Au;(c) Pt;(d) Pd(Doduco,1977,1—4)

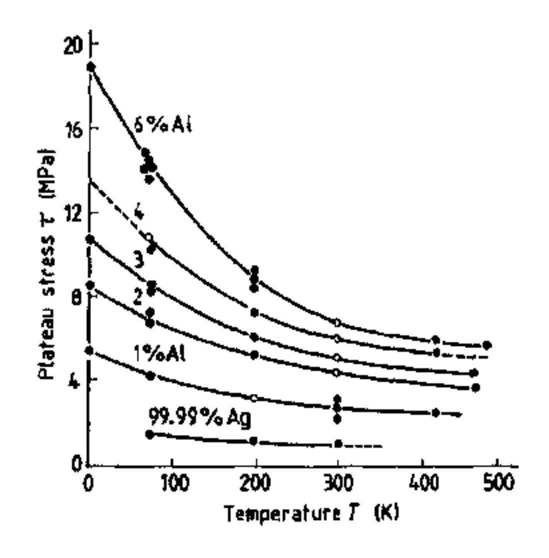


图9-17 Ag-Al 合金单晶的临界分切应力(Haasen,1984,3)

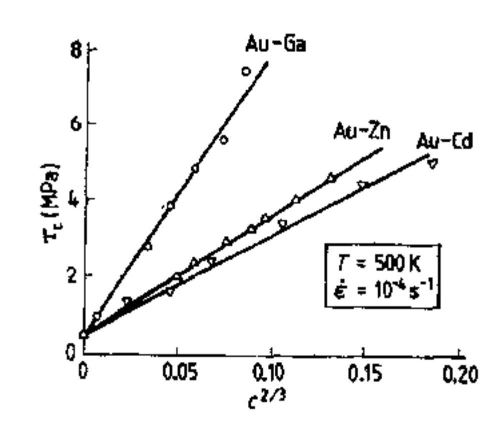


图9-18 固溶硬化金合金的临界分切应力(Haasen,1984,4)

件、有着不同用途的 Au-Cu 和 Au-Ag-Cu 合金、铂族金属合金如手饰、牙科材料或工业仪器部件和结构元件的硬化,都有重要的实际意义。含铜量较高的二元和三元金合金系中,通过有序化反应,可得到附加的硬化作用(Yasuda 和 Hisatune,1993)。

9.3.4.3 铂族金属中的炭

熔融状态的铂族金属能溶解大量的炭,但在固态下炭的溶解度很低。含炭量高的液态 PGMs 凝固后形成了特殊的显微组织。Pt-C 合金显示了类似铸铁中的片层状石墨片

(图9-19)，它引起脆性和变形时开裂。钯中的炭以球形石墨沉淀来(图9-20)。这就是 Pd-C 合金比 Pt-C 合金既硬得多，又有较高塑性的原因(Darling，1973，2)。

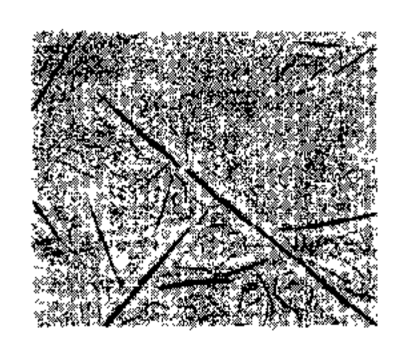


图9-19 Pt-C 合金的显微组织，X45(Darling，1970)

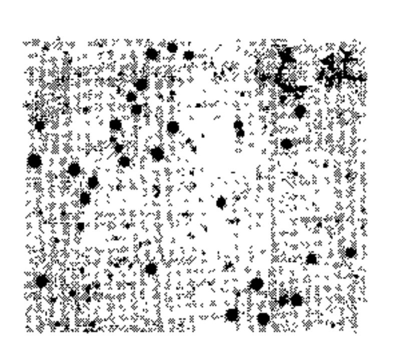


图9-20 Pd-C 合金的显微组织(Darling，1970)

·p. 513·

表9-34 含炭 PGMs 的熔化温度(Darling，1973，3)

金属	熔点 T_m(℃)	含炭共晶点 T_e(℃)	$\frac{T_e}{T_m}$
Ru	2310	1942±16	0.86
Rh	1963	1694±17	0.88
Pd	1554	1504±16	0.97
Os	3033	2732±22	0.90
Ir	2447	2296±16	0.95
Pt	1772	1736±13	0.98

所有 PGM-C 合金的熔化温度比其纯金属稍有降低。每个周期中 PGM 的熔化温度，随原子量增大而降低(表9-34；Nadler 和 Kempter，1960)。炭在固态钯中的溶解度很低(<0.02wt%，在1700℃)，但它通过钯的扩散却很快，即使在1200℃。炭在钯固溶体中的含量在800℃时为≈0.04wt%；在1400℃时为≈0.45wt%，同时伴随点阵参数的稍许增大，从3.894Å增大到3.920Å(即0.3894－0.3920nm)。炭以填隙方式溶解，且使硬度明显增大。

9.3.4.4 晶粒细化

·p. 514·

粗晶粒结构是在熔体凝固过程中，或加工硬化材料在再结晶退火处理过程中，晶粒过分长大形成的。由于晶体中的塑性流变与取向有关的事实，故进一步的变形如深拉或弯曲，可能会造成不需要的粗糙表面结构(“桔皮效应”)。为避免这种情况，需要细晶粒材料。细晶粒的贵金属合金，具有较高的力学强度和优越的加工性能，且在塑性变形加工后有好得多的表面外观，经腐蚀、抛光和电镀复膜后也好。晶粒细化和晶粒稳定化，对于手饰和牙科合金材料是特别重要的；对于用作化学设备的结构元件，喷丝头和密封圈的银及铂族金属合金也是需要的。

在生产细晶粒铸造材料过程中的主要反应，是形成作为结晶核心的均匀弥散且不溶解的微粒。通过高度活性元素与坩埚材料(如 Zr；ZrC)反应，或与合金组元反应，便可形成这些晶核微粒。通过不溶解的或大尺寸错配的溶质原子偏聚到晶界上，可抑制退火过程中的晶长大(Riabkina 和 Gal-Or，1984)。

金和金合金(14和18克拉的 Au-Cu 和 Au-Ag-Cu)铸造材料的有效晶粒细化剂,是少量的铱、钌、铼、锆、钡、钼、铌(0.01wt%-0.1wt%)和 Co/Ba,Co/Mo 和 Ni/Mo 复合物。锆、钡和钴提高再结晶温度150-200℃,且抑制进一步退火中的晶粒长大。对于18克拉的 Au-Ag-Cu 合金,采用铱和铼必须用钯进行予合金化来加入。锡(0.3wt%)和锑(0.1%)可降低18克拉 Au-Cu 合金的再结晶温度≈100℃。认为这些情况是这些元素在形成超点阵结构时对有序化过程可能施加的影响所致(Ott 和 Raub,1980/81/82)。

银的最常用晶粒细化剂是镍,合金化的浓度为0.15wt%Ni("细晶粒银")。锌、铝、金、锑和镉可提高银的再结晶温度。铂金属的晶粒细化,通常是用弥散性不溶性杂质来实现的。这些杂质也可用作弥散硬化剂。用1wt%的铌、钛或锆合金化,可使银的再结晶温度分别提高到1000℃,1200℃及1300℃。此种晶粒细化效果,可用添加剂与微量氧反应形成细小的弥散的难熔相来说明(Darling,1973,3)。

9.3.5 贵金属和气体

9.3.5.1 氧

除金以外的贵金属,均与氧形成固态的和气态的氧化物。溶于贵金属中的氧,对硬度和加工性能有强烈的影响。银、铂和铂族金属的氧化物,在催化反应中有着实际的重要性。在低于180℃的氧和空气中,银表面会形成很薄的 Ag_2O 膜。在高于180℃温度时,Ag_2O 的氧分压超过760Torr(0.10MNm^{-2}),氧化物会分解。即使在温度高达800℃,也未观察到腐蚀,尽管可测出小的重量损失。氧溶于银的点阵中,占据其间隙位置。其溶解度随温度升高而增大,至熔化温度时增大到相当大(≈80倍),然后随温度进一步升高而下降(表9-35)。氧在液态银中的溶解,得益于能溶于液态银中的 Ag_2O 的形成。银的熔化温度随周围气氛中氧分压的升高按下式下降(Raub,1940,1):

·p.515·

表9-35 银吸收的氧(DEGUSSA,1967)

T(℃)	200	400	600	800	973	1000	1100	1200
溶解度(ppm)	0.03	1.4	10.6	38.1	3050	3000	2700	2500

$$T_m = 961.5 - 22.31\sqrt{Po_2} \qquad (9\text{-}14)$$

与银相反,金在氧气氛中的熔化温度缓慢升高,气压每增大一 kbar(100MN·m^{-2}),溶化温度升高达6℃。

铂族金属可形成多种不同氧化状态的固态和气态氧化物。固态氧化物具有四方和六方晶体结构(表9-36,Darling,1973,4)。铂形成三种在不同温度下稳定的且具有不同氧分压的固态氧化物的复合物。六方 α 变态的固态 PtO_2 可用作催化剂;正交系的 β 变态在包括 HNO_3/HCl(王水)在内的所有酸中都不溶解。氧在铂中的溶解底很低。因此,在活性金属上即使是很薄的铂涂层,也是一种有效的抗氧化层。氧通过铂电极的快速扩散,已在电解条件下发现(Hoare,1969)。

氧化铂在温度高于≈400K、蒸汽压在10^{-8}到10^{-4}atm($10^{-3}-10N\cdot m^{-2}$)范围内的气相下也是稳定的(图9-21)。挥发性氧化物的形成是造成铂金属或铂金属合金在氧性气氛中加热时重量损失的原因；在长期运转中引起显著的重量损失，如在NH_3至NO的催化氧化过程中的情况。氧化铂和氧化铑的蒸汽压几乎是一致的，故催化网的成分不会因挥发性氧化物的形成而严重地改变。将挥发性氧化物向外流动的蒸汽导入Au-Pd合金构成的第二个网内，让铂和铑的氧化物沉积于网上来回收。

表9-36 PGM氧化物的结构(Darling,1973)

氧化物	结构类型	单个晶胞尺寸 (Å)(10^{-1}nm)		
		a	b	c
α-PtO_2	原生的六方	3.08		4.19
β-PtO_2	原生的斜方	4.486	4.537	3.138
Pt_3O_4	原生的立方	5.585		
PdO	四方	3.043		
PdRhO	六方	5.22		6.0
Rh_2O_3 (LT)[a]	六方 (刚石)	5.108		13.87
Rh_2O_2	四方(金红石)	4.4862	3.0884	

a. LT=低温变态

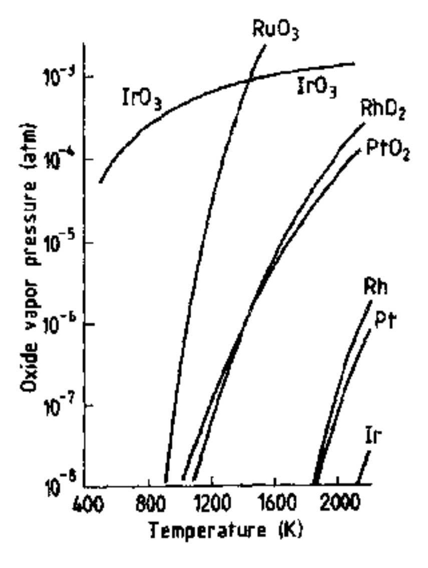


图9-21 PGM氧化物的蒸气压 (Darling,1973,8)

·p.516·

在空气中加热时，铑和钯会形成稳定的氧化皮，两者也可与氧形成固溶体。溶解度按Ph→Pd→Ag顺序递增。PdO为四方晶体结构，且是半导体。PhO_2是导电体，其电阻率随温度降低从室温的$1\times10^{-4}\Omega\cdot cm$降到4.2K的$1\times10^{-5}\Omega\cdot cm$。钌和锇的金属细粉，在20℃时便已分别氧化成$RuO_2$和$O_5O_4$。后者是在39.5℃熔化的浅黄色晶质固体。在熔点以上具有高的蒸汽压，从≈40℃的25Torr(3.33$kN\cdot m^{-2}$)增高到≈130℃的760Torr(101$kN\cdot m^{-2}$)。它是非常有毒的。RuO_2是半导体，是电工用导体和抗着色剂的主要成分。

氧在固态钌中的溶解度很低，溶于熔体中的氧，在凝固时以固态氧化物排出，且局限在晶界上。钌海绵体含氧量通常在2000－4000ppm之间，在氢气中烧结可使其降低到≈70－50ppm。用电子束熔炼法有可能进一步将含量降低到10－3ppm。

9.3.5.2 氢

除钯以外的所有贵金属，仅可溶解很少量的氢。铂在900℃和760Torr(101$kN\cdot m^{-2}$)时溶解15ppm氢。

钯和某些钯合金能够溶解的氢量高达其自身体积的≈2800倍，这种能力是独一无二的(Moore,1939;Lewis,1967,1994)。此种效应已在氢的纯化设备中作氢的渗透膜得到了实际应用。氢原子进入钯的间隙位置，并局限在f.c.c.点阵的八面体空隙内。在295℃以

上，钯和氢形成系列具有 f. c. c. 结构的连续固溶体；低于此温度，相分裂成 f. c. c. 富钯的 α 相和 f. c. c. 富氢的 β 相，形成随温度降低而扩大的溶混隙。295℃时氢的平衡压达到19. 87atm（2. 0MN·m^{-2}）；与临界点阵对应的成分钯中含21at%H_2。β 相含氢量高达钯体积的1300倍，相应于含50at%H_2的钯合金。

可用阴极沉积法使钯溶入更多的氢量达到其体积的2800倍。按照相律，在恒温下两相区应有恒定的蒸汽压，在≈140℃时该蒸汽压相当于1atm(0. 1MN·m^{-2})。氢原子占据间隙位置，会引起钯的点阵膨胀。点阵参数随氢含量增加而增大。从纯钯的3. 891 Å（0. 3891nm）增大到含75at%H 的4. 06 Å（0. 406nm）(Nelin，1971)。Pd-H 合金在双相区进行热循环，由于溶解的氢量随温度而改变，导致两个相点阵尺寸的不同变化而引起高机械应力的发展。纯钯若在含氢气氛中反复加热和冷却，便会使其变脆且开裂。

·p. 517·

含20wt%－25wt%银的 Pd-Ag 合金，比纯钯可溶解更多的氢而不会变脆，且更能抗热循环，更能抗在较低温度下氢的渗透(Lewis，1982)。在半导体工业中，为制造纯度达到99. 99999%的超纯氢，在氢的纯化设备中广泛地采用了23wt%银的钯合金。Pd-Ag 合金渗透膜，是以壁厚≈75μm 一端封闭的成束管子供货的。压缩的氢气从管外通过薄膜管壁，经过合金分离和扩散而进入管内，将大多杂质留在管膜外边(Hunter，1966；Knapton，1977)。

氢的同位素在 Pd 和 Pd-Ag 合金中的溶解度有相当明显的差别。因此，Pd 和 Pd-Ag 合金的扩散隔膜，可用于各种氢同位素的分离和浓缩过程中。平衡氢/氘的分离系数，从25℃时的≈2. 4变到－80℃时的3. 7(Wicke 和 Nernst，1964)。已测定了25℃时氢/氘的比值为2. 8(Sicking，1970)。

9. 3. 6 液态性能

9. 3. 6. 1 概论

液态金属的力学和热学性能知识，如流动性和润湿行为以及凝固时的体积变化，对于理解和控制铸造工艺条件，有着重要的意义。为了控制熔体的电解过程，电学性能的知识是必不可少的。这方面的重要性能有密度、粘度、表面张力和电阻。液态贵金属和液态贵金属合金的主要性能，已用 X 射线和中子散射技术作了测定。

固态下金属原子在固定点阵位置周围振动。当受到热作用而使原子的振动幅度超过近邻原子距离的10%左右时，金属晶体便开始熔化。在熔点以上温度时，点阵的平移周期性便消失，但保留着限于几个原子直径的某些短程有序(图9-22)。在刚高于熔点温度的液态金属中，仍可瞬时部分地存在金属间化合物中那种强的原子键。熔化时原子体积增大3%－5%；熔化熵值为9J·mol^{-1}左右；电阻增大1. 5－2倍。短程有序排列中的原子间距离，在靠近凝固温度时，随成分呈线性变化，且可在液体状态保持这种关

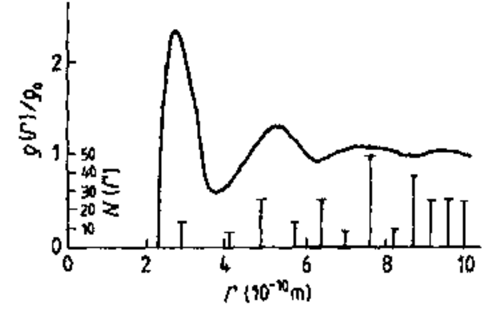


图9-22 液态金相对质量密度的径向分布：垂直线标为点阵中配位球的半径；其长度对应该区域内的填充密度 $N(r)$ (Schulze，1974；Poniatowsky，1995)

系(图9-23;Richardson,1974)。

9.3.6.2　密度

液态贵金属的密度随温度升高而减小。对于简单的合金系,可用混合律来估算合金元素的影响。液态贵金属及其合金的密度精选值列于表9-37中。

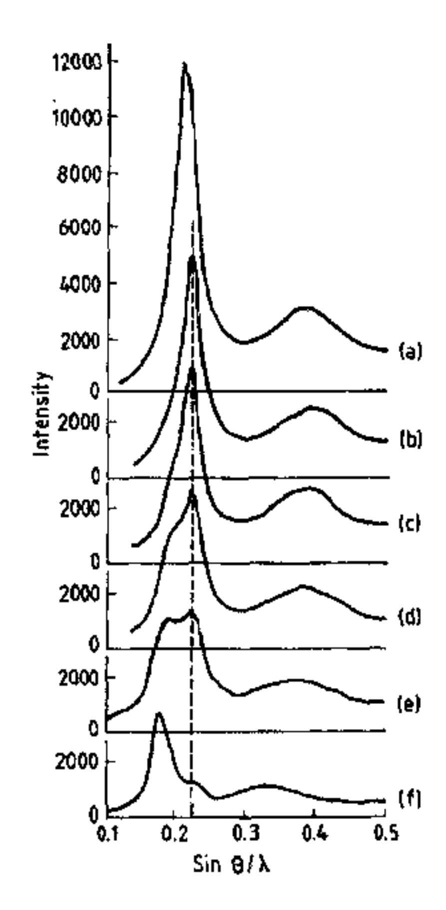


图9-23　液态 Au-Sn 合金的 X 射线强度:(a)1393K 的 Au;(b)699K 的 Au-25at%Sn;(c)568K 的 Au-29.4at%Sn(共晶的);(d)685K 的 Au-40at%Sn;(f)505K 的 Sn;θ=入射角;λ=波长。含>25%Sn 的 Au-Sn 合金中短程有序用原子间距表示(Richardson,1979;Poniatowsky,1995)

表9-37　液体 NMs 的密度(Poniatowsky,1995)

金属	温度 (℃)	ρ (g/cm³)	合金	温度 (℃)	ρ (g/cm³)
Ru	2250	10.9	Ag-Cu40	1100	8.78
Rh	1960	10.70	Ag-Bi40	1055	9.53
Pd	1552	10.49	Ag-Pd40	1600	9.60
Ag	961	9.35	Ag-Sn40	1000	8.11
Os	3027	20.1	Au-Cu40	1100	14.40
Ir	2443	19.39	Au-Fe40	1550	13.27
Pt	1770	18.91	Au-Ge40	1200	11.80
Au	1064	17.19	Au-Sn40	1000	12.06
			Pd-Co40	1600	9.27
			Pd-Cu40	1600	9.24
			Pd-Ni40	1600	9.30
			Pd-Rh40	2000	10.0
			Pt-Co	1800	12.80
			Pt-Cu40	1800	15.0
			Pt-Fe40	1800	14.25
			Pt-Ni40	1800	14.87
			Rh-Fe40	2000	9.15
			Rh-Co40	2000	9.23
			Rh-Ni40	2000	9.28
			Rh-Sn40	2000	8.99

·p.518·

9.3.6.3　粘度

液态贵金属的粘度是材料的特性且与温度有依从的关系。影响因素有原子间的键力、原子尺寸和短程有序原子团中的配位数。液态合金的粘度也与合金组元的种类和浓度有关。液态贵金属和某些合金的粘度精选值列于表9-38中。

表9-38 贵金属及其合金的粘度(Poniatowsky, 1995)

元素			NM 合金		
金属	温度(℃)	$\eta(10^{-3}Pa\ s)$	成分	温度(℃)	$\eta(10^{-3}Pa\ s)$
Ag	1000	3.94	Ag-Cu40	1000	3.72
			Ag-Au40	1100	4.17
Au	1100	4.56	Ag-Ge40	1200	1.50
			Ag-Sn40	900	2.02
Pd	1560	4.22			
			Au-Cu40	1100	4.56
Pt	1797	7.60	Au-Sn40	900	2.15
			Pd-Ni40	1530	5.07
Rh	2000	5.11	Pd-Cu41.8	1540	6.66
			Pd-Su40	1450	3.83
			Pt-Co40	1800	4.82
			Pt-Ni40	1800	4.80
			Pt-Cu40	1800	5.25

·p.519·

9.3.6.4 表面张力

液态贵金属的表面张力,在惰性气氛中是在350－2500mJ·m^{-2}范围内(与20℃水的70mJ·m^{-2}相比较)。它也有温度的依从关系,且会受合金化元素的影响。表面张力对涉及流动性和润湿行为的焊接操作有重要意义。建立了蒸发热与分离或清除表面原子所需的功之间的关系(Takeuchi,1972)。某些贵金属及其合金的表面张力精选值列于表9-39中。

润湿行为是由液态金属的表面张力所决定,且受所润湿衬底表面反应的影响。银和金的液滴直径,在纯金属表面上的铺展速度随时间呈线性增大;其铺展速度与温度有关,且遵从与扩散激活能相当的 Arrhenius 激活能关系。测量的激活能值在32kcal(134J)(Cu 在 Pt 表面上)和83kcal(347J)(Au 在 Ni 表面上)之间(Nicholas 和 Poole,1966)。

表9-39 液态贵金属的表面张力(a)贵金属;(b)贵金属合金(Poniatowsty, 1995)

金属	T(℃)	表面张力 ρ[mJ·m^2] at T(℃) T(℃)	T+200(℃)
(a)			
Ag	961	919	898
Au	1064	1138	1100
Pd	1552	1457	1419
Pt	1770	1746	1715
Rh	1960	1915	1849

(b)

成分 Ag(at%)	T (℃)	ρ (mJ·m^2)	成分 Au(at%)	T (℃)	ρ (mJ·m^2)
Ag-Cu20	1000	860	Au-Co20	1500	1121
Ag-Au20	1000	967	Au-Ni10	1500	1100
Ag-Pb20	1000	560	Au-Cu20	1200	1120
Ag-Pd10	1600	900	Au-Si20	1300	965
Ag-Sn10	1000	780	Au-Sn20	1150	845
成分 Pd(at%)	T (℃)	ρ (mJ·m^2)	成分 Pt(at%)	T (℃)	ρ (mJ·m^2)
Pd-Co10	1600	1465	Pt-Co10	1800	1720
Pd-Ni10	1600	1460	Pt-Ni20	1800	1700
Pd-Cu10	1600	1440	Pt-Cu20	1800	1605
Pd-Pt10	1800	1345	Pt-Rh10	1966	1717

·p. 520·

9.3.6.5 电阻

液态纯贵金属的电阻随温度升高而增大，且可以一级近似法用类似固态金属的电阻关系来表达

$$\rho_c = \alpha T + \beta \qquad (9\text{-}15)$$

式中，α 和 β 均为系数，其典型列于表9-40中。

表9-40 液态贵金属的电阻率：(a)贵金属；(b)贵金属合金(Poniatowsky,1995)

金属	$\rho_e(10^{-8}\Omega m)$		
	T(℃)		T+100(℃)
(a)			
Ag	961	17.25	18.0
Au	1064	31.20	32.66
Pd	1600	120	
Pt	1770	101.5	103.0

(b) 成分(at%)	T(℃)	$\rho_e(10^{-8}\Omega m)$
Ag-Cu20	1000	19.4
Ag-Au20	1135	39.3
Ag-Si10	1600	32
Ag-Ge10	1000	70
Ag-Sn10	970	60
Au-Ni20	1200	61.9
Au-Cu15	1800	45.5
Au-Ga20	1000	68.2
Au-Sn20	600	62
Au-Bi20	800	95.0
Pd-Fe10	1600	120
Pd-Co10	1600	127
Pd-Ni10	1600	120
Pd-Cu30	1600	88
Pd-Ag10	1600	100

导热率(λ 以 $J\cdot cm^{-1}\cdot S^{-1}\cdot K^{-1}$表示)可用 Wiedemann-Franz 定律来估算：

$$\lambda = \sigma_e TC \qquad (9\text{-}16)$$

式中，σ_e 用 $\Omega^{-1}cm^{-1}$表示；T 用 K 表示；$C \approx 3\times10^{-8} J\cdot\Omega^{-1}\cdot K^{-2}$。

9.3.7 特殊合金

9.3.7.1 概况

大范围内不同用途的贵金属合金已经开发出来。其力学、物理和化学性能的详细数值已在许多相应的参考书中(参见普通读物)报道过。下面选出了主要的工业用合金(这里所用浓度均以 wt%表示)。

9.3.7.2 银合金

Ag-Ni0.15(细晶粒银)、Ag-Si1.5(硬银)和 Ag-Cd5合金，具有优越的抗蚀性和高的导电率。因此它们优先用作化学工业设备和仪器的结构材料。

Ag-Cu 合金：铜通过三种不同机制影响硬化。固溶体提高加工硬化速率，或由于溶混隙借助沉淀进行硬化。工业用重要合金的成分，大多数是在共晶点的富银一边。含3wt%－20wt%Cu 的 Ag-Cu 合金(硬银合金)用作触点、开关、电路断电器和马达接触器。

Ag-Cu7.5(英币银,Sterling silver),Ag-Cu4.2(Britania silver,英国银)和 Ag-Cu10(货币银)合金，用作扁平带孔的餐具、手饰件、货币和电工连接件。Ag-Cu28(共晶)和三元或含 Zn,Cd,Sn,Li 和 Ni 的多元合金，在钎焊合金中广泛应用。Ag-Cu-P 合金是无熔剂钎接的钎焊填料。

·p. 521·

Ag-Mg0.25-Ni0.5合金用于以钎接固定的而无硬度损失的电工触点，以及为真空管、

继电器、弹簧和类似构件作高导热率弹簧夹用。Ag-Mg-Ni 合金在空气中加热时，可利用镁的内氧化进行硬化。氧化物以亚微粒的方式分布于基体中(弥散硬化)。由于氧向合金内部的扩散比镁向外部扩散快，此过程是可能实现的。镍能阻止晶粒长大。此合金的导电率在20℃时为75%IACS。

作触点用的各种成分的 Ag-Pd 合金，Pd-Ag50-70%合金用作电容器中的电极复层和电子仪器中的导电材料，还可用于钎接不锈钢、镍基合金及其它耐热合金。

Ag-Hg 合金在牙科材料中有重要的作用。含 Sn 或 Pb 的二元、三元银合金，或含 In，Sn，Cu 和 Zn 的多组分合金，都可作一般用途的软焊料，特殊成分的合金可作电子设备的焊料。Ag-Ca 合金是银催化剂骨架的主要成分。各种成分的 Ag-Cu-Au 合金(见9.5.2.1节)可作手饰和牙料用。由于它的高热中子捕获面积和在热水中的良好耐蚀性，Ag-Cd5-In15合金可用作核燃料反应器中控制棒的包复材料。

9.3.7.3 金合金

Au-Ag20合金用作低压电工连接件，例如铆钉。Au-Co5，Au-Ni5，Au-Ag26-Ni3合金，都用作抗银迁移的接触材料。

Au-Ag-Cu(金色合金)是有确定颜色的手饰和牙科合金的重要成分。它们一般都含有晶粒细化剂。手饰合金的熔化温度可通过添加锌或镍来调节。三元系合金有宽阔的溶混隙，该隙从 Ag-Cu 边向金角扩展。图9-24示出了整个溶混隙的等温载面。溶混隙随温度降低而扩大，在这些成分范围内的合金能进行沉淀硬化(图9-25)。此外，在高金量范围(>75wt%Au)内的合金，通过形成有序 Au-Cu 相而使之强化。Au-Ni-Cu 合金(白金合金)是手饰合金，整个具有代表性的各种成分范围的合金，也都用作手饰合金。这个系统内的合金，通过退火可达到较高的硬度值(Yamauchi 等，1981)。

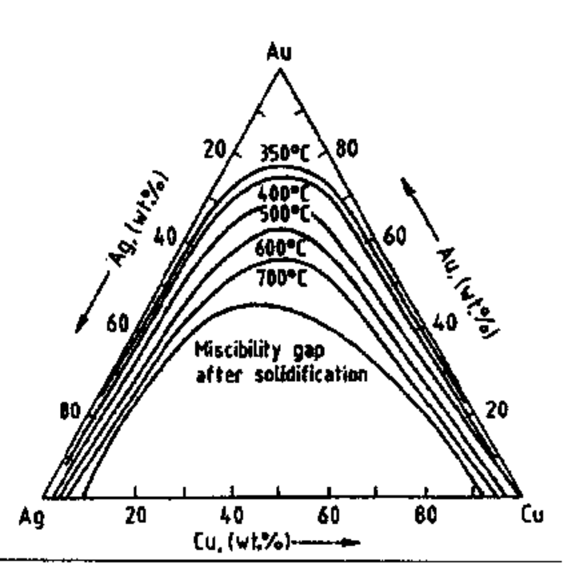


图9-24 Au-Ag-Cu 系中整个溶混隙的等温截面图(Ullmann's,1990)

·p.522·

若镍可引起过敏反应，则可用 Au-Ag-Pd 合金作手饰。它们有较高的熔化温度，但相对地软些，且不能用时效来沉淀硬化。添加铜可使它们能够沉淀硬化。

Au-Pt 合金因抗蚀性高，在人造纤维生产中用作喷丝头，也可作高熔点的铂焊料。液相线温度为1450℃和固相线温度1228℃的典型成分是 Au-Pt30。含40%－65%Au 的 Au-Pt 合金，从1100℃淬火并在≈500℃退火可有效地进行时效硬化，其室温下的抗拉强度达1400N/mm^2。Au-Pt 合金用第三元素(即0.5wt%Rh，Ru 或 Ir)合金化，可防止铸锭生产中的偏析效应。它们可扩宽溶混隙，并通过移动两相区到固相线，使系统变成包晶型。AuPt10和 Au-Ag25-Pt5合金，是严重腐蚀性条件下工作的电工用连接件材料。Au-Cu14-

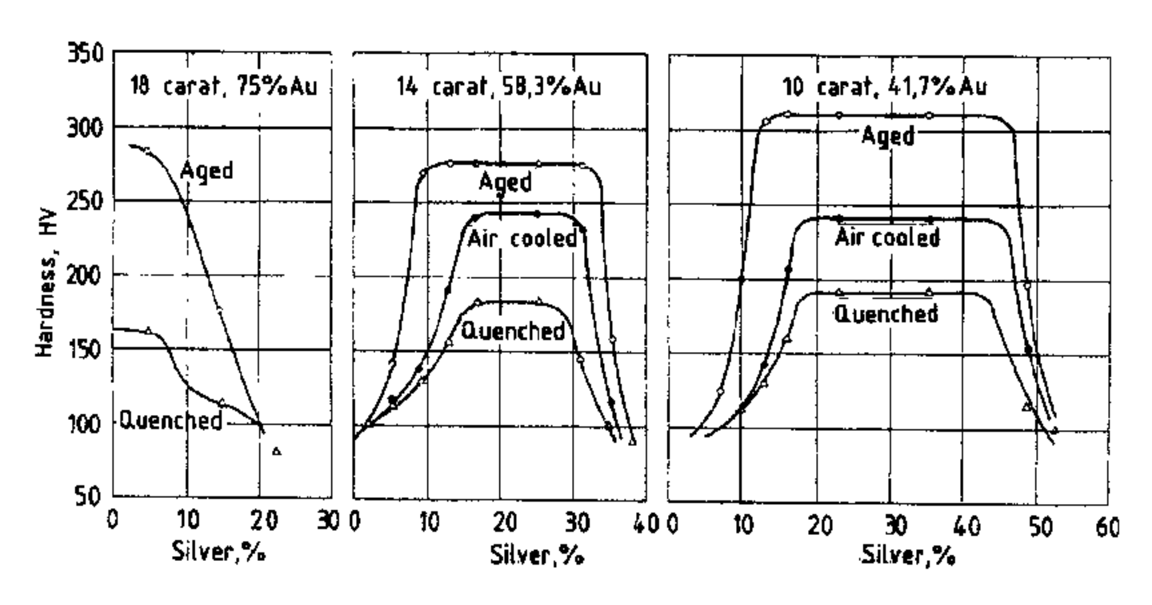


图9-25 Au-Ag-Cu 系合金的硬度与含银量的关系(Sistareand McDonald,1979)

Pt9-Ag4合金,用于低电压、低电流时高度准确的无氧化的滑动连接件,例如以弯曲线匝或切箔形式,用作试验品评定传感器。

Au-Ni 系合金在高温下形连续固溶体。这些合金都可作钎接合金。最常用的成分是 Au-Ni18合金。含少量(1%—3%)溶质的 Au-(Fe,Co,Ni)合金,作电工接扦件表面硬涂层(电镀沉积)。

9.3.7.4 铂合金

Pt-Pd 合金用作手饰,更多添加剂(如金、铑)的合金,可作电工连接件和玻璃生产用的构件,以及作耐受强腐蚀性介质的机器及仪器零件。Pt-Ir 合金在电化学、化学工业、医学和手饰中有着不同的用途。试验器皿用的合金,含 Ir(wt%)量为0.4—0.6,作手饰的为5—15Ir,医药的为10Ir,电工接扦件的为10—25Ir,电极的为10Ir,作盘子、针和弹簧的为25—30Ir。含30%Ir 的合金具有最高的硬度(≈360HB)。

·p. 523·

含10%Rh 的 Pt-Rh 合金,可作 NH_3氧化的催化剂、热电偶的标准元件(不同成分的 Pt-Rh/Pt)和电加热高温炉中的加热器元件。添加金的 Pt-Rh 合金,特别抗熔融玻璃的润湿。

在 Pt-Ru 合金中钌能够有效地强化铂;含10%Ru 的 Pt-Ru 合金,硬度可提高到168HV。Pt-Ru5合金与 Pt-Ir10合金(硬铂)有相同的强度、硬度和耐蚀性。其用途包括手饰、电化学用电极、火花塞电极、电工接扦件和电位计的耐磨线。含量高达14%Ru 的 Pt-Ru 合金和含15%Rh,6%Ru 的三元铂合金,可作电工接扦件和高功率电位计的线。

Pt-Ni 合金已用作电开关和需要高强度、耐高温的材料。实用的合金成分从含微量到20%Ni,经90%冷变形度后其最大抗拉强度≈1725MPa。

普通使用的含5wt%—8wt%Co 的 Pt-W 合金,具有优异的耐磨损性,因而适作电位计的线、复印机中的发光线、二极管开关、加热器元件和原子反应堆中燃料元件棒的包复材料。

含 Co 量接近50at%的 Pt-Co 合金，是在室温下具有高达540kA/m 矫顽力的强永磁体。其典型的用途是聚焦磁体、助听器、微型马达、制药设备、数字磁光记录用插入件和薄膜。

Pt-Au 和 Pt-Au-Rh 合金，在1000℃时具有比纯铂高得多的强度、较细的晶粒组织和较高的抗熔融玻璃润能力。这些合金特别适合作化学分析用的坩埚材料。

9.3.7.5　钯合金

Pd-Ag23合金有非常高的氢渗透率，用作提取和纯化氢的半透性膜片。含40at%Ag 的 Pd-Ag 合金，在室温下有最高的电阻率。由于从20－800℃的宽温度范围内，它的电阻率与温度呈平直和 s 形曲线关系，故广泛用于电工技术中的精密电阻器。在20－100℃间，它的比电阻接近常数，达到42.5μΩ·cm；在20－800℃间的比电阻从42.5变到44μΩ·cm。

·p.524·

Pd-Cu(15wt%－40wt%)合金用作毫安范围内的电接扦件的表面复膜材料及高导电率滑动圈的硬而耐磨损材料。含≈45%Pd 的 Pd-Ag-Cu 合金可时效硬化。这些合金在牙科中得到应用。添加1%Zn 能加速时效硬化。含10%－25%Pd 的三元合金用作高强度钎焊点的硬焊料。

Pd-Au 合金是精密合金的基本成分。添加铁能加强长程有序化的形成。Au50-Pd45-Mo5合金的比电阻为100μΩ·cm，在0℃和100℃间的电阻温度系统(TCR)为0.00012/℃，其抗拉强度可达1060N/mm^2。

Pd-Ru 合金有着不同的用途，如含4.5%Ru 的合金，在 United States 是标准的手饰合金；含 Ru 量达到12%的合金是电工连接材料，也是氧化氮还原用的催化剂。

9.3.7.6　焊料

在软焊和钎接过程中，材料是在被连接的表面区域之间以短时间的液态金属连接起来的。工艺(即工作)温度是在焊料的液相线以上，但总是低于待焊材料的固相线温度。冷却和凝固后，便形成了稳固的连接。为使熔体合金在待焊材料表面上能润和铺展，它与固体材料必须能形成固溶体或金属间化合物。为要得到在焊接面间的毛细空间内不形成孔洞，还要求低的表面张力和良好的流动性。这是形成具有最佳导热性、力学上稳定的焊缝一个重要的先决条件。低温焊接和钎接工艺，要求材料表面是清洁的、无氧化物的纯洁的金属表面。在焊接操作中可采用焊剂材料或在保护性、还原性气氛(N_2,H_2,N_2+H_2混合气体)或在真空中进行焊接，就可达到这些要求。

焊接材料一般按它们的熔化温度或其操作温度来分类：

·软焊料——液相线温度低于450℃；

·硬焊料——液相线温度在450－950℃间；

·高温焊料——液相线温度高于950℃，

硬焊料也可用作钎焊填料。含贵金属的焊接和钎接合金，都是以银、金、钯或铂为基体的。它们有高的力学性能和热稳定性，高的导电率和耐蚀性。它们有多种合金成分和宽范围的不同熔化温度。这些合金适于贵金属(手饰和牙科材料)、非贵金属或陶瓷与金属间的焊接。一般按照主要组元贵金属和应用领域设计贵金属基体的焊料合金(Krappitz 等，

1991)。

软焊料合金

大多数软焊料合金是以锡和铅为基体的。添加银可改善力学强度和抑制焊接过程中表面上银的渗漏。含银的锡基焊料，用于食品罐头、铜管装置和低温技术中的焊接。含银的共晶二元和三元铅和锡基合金，能形成机械和热稳定的焊缝，故多用作半导体仪器的组装焊料。表9-41列出了一些典型焊料合金的成分(Beuers 和 Krappitz，1995)。

·p. 525·

表9-41　含贵金属的软焊料合金

合金类型	成分	固相点(℃)	液相点(℃)
Sn-基	Sn62Pb36Ag2	179E[a]	
	SnAg3.5	221E[a]	
	SnAg25Sb10	228	395
Pb-基	Pb92.5Ag2.5Sn5	280E[a]	
	PbAg3	305E[a]	
	Pb92.5Ag2.5In5	307E[a]	
Au-基	AuSn20	280E[a]	
	AuGe12	356E[a]	
	AuSi2	370	740

a. E=共晶成分。

硬的和高温的焊料合金

金基焊料合金对于手饰、牙科件和耐高温的焊接都是重要的。手饰用的焊料最重要的克拉数、颜色、机械稳定定性和耐蚀性。补牙用的焊料要求包括颜色、耐蚀性和力学强度。工业用的金基钎焊填料是 Au-Ni 和 Au-Cu 合金。它们具有高的抗氧化能力和高达800℃的良好的热稳定性(Colbus 和 Zimmermann，1974)。透平机、喷气发动机和核、空间技术的设备和构件生产，都是它们的应用场合。

银基硬焊料是硬焊料中最大的一组，主要用于工业、电子器件和银器皿。这些合金的熔化温度范围在610－960℃内。添加铜和锌可降低熔化温度；镉能改善强度、流动性、润湿性和延展性。Ag-Mn 焊料合金特别适用于焊接硬金属和难熔金属(Mo、W、Ta)的表面。补充添加镍和钴，可提高焊接强度。Ag-Pd-Cu 合金用于高温焊接(燃气轮机、超音速飞机和核技术)。含磷的 Cu-Ag 焊料合金，在铜 、银和锡青铜表面上有自助熔作用。提高银含量并降低磷含量改善了加工性能和导电率。这些合金在电气工程和低温技术中找到了应用，这些场合要求焊缝能经受工作温度低至－50℃的宽范围。

高纯度银和金的焊料合金，特别适于真空下、保护性气体或还原性气氛中的硬焊过程。这些合金元素的最低纯度是99.99%。在焊接温度时无蒸汽压高的非金属和金属组成物(如锌、镉、砷)。添加钯能提高耐蚀性和力学强度。这些合金也用于真空管中金属化的陶瓷与金属焊点的连接(如磁控管、调速管、闸流管和 X 射线管)，以及钼、钨、锆和铍接点的焊接(Zimmermann，1966)。

无银的硬焊料是含铜、锰和镍的钯基合金，与银焊料相比，具有较高的熔化温度、改进的强度、高达≈800℃的高温稳定性和良好的耐蚀性。可用于不锈钢、工具钢和难熔金属的钎接。铂基焊料合金用于须承受很高温度的焊缝，表9-42给出了常用贵金属基钎焊料合金的某些例子。

·p. 526·

表9-42 含贵金属的钎焊合金

合金类型	成分	固相点 (℃)	液相点 (℃)
Ag-Cu	Ag40Cu19Zn21Cd20	595	630
	Ag60Cu271In13	605	710
	Ag44Cu30Zn26	675	735
	Ag72Cu28	779E[a]	
Ag-Mn	Ag85Mn15	950	950
Ag-Pd	Ag68.4Pd5Cu26.6	807	810
	Ag54Pd25Cu21	901	950
	Ag75Pd20Mn5	100	1120
Pd-Cu	Pd18Cu72	1080	1090
Pd-Ni	Pd60Ni40	1237	1237
Au-Cu	Au80Cu20	890	890
	Au33Cu65	990	1010
Au-Ni	Au82Ni18	950	950

a. E=共晶成分.

对于金属与陶瓷的焊接，陶瓷表面须先用Mo-Mn进行金属化(用金属涂膏涂复、干燥和烘焙)，然后镀上镍。采用所谓的"活性焊料"可能对陶瓷与金属进行直接焊接。这种活性焊料含2%—4%Ti或Zr(表9-43)。通过难熔金属与陶瓷氧化物(Al_2O_3)的反应形成中间连接层来实现连接(Mitzuh-ara，1987)。

9.3.7.7 弥散硬化合金

由于固溶或沉淀硬化产生的硬化效果通常很有限。在远低于熔点温度时，这些合金显示出强度随温度升高面降低；更不利的是其导电率随温度升高明显降低。这对电工连接材料是特别重要的。

表9-43 含贵金属的活性焊料合金(Krappitz 等，1991)

合金类型	成分(wt%)						熔化温度范围 (℃)	焊接温度 (℃)
	Ag	Cu	Sn	In	Ti	Pb		
CB1	72.5	19.5	5		3		730—760	850—950
CB2	96				4		970	1000—1050
CB4	70.5	26.5			3		780—805	850—950
CB5	64	34.5			1.5		770—810	850—950
CB6	98			1	1		950—960	1030
CS1	86	10			4		221—300	850—950
CS2				4	4	92	320—325	850—950

采用弥散硬化能生产出高温下有很好的力学性能和合理的导电率的材料。通过配入很细的弥散物、少量的(0.1Vol%－2Vol%)非常小的高熔点化合物微粒(氧化物、碳化物)，就可得到这种效果。这些弥散微粒是不溶解的或仅在接近基体的熔化温度时才成为可溶性的。弥散强化的贵金属合金，适用于需要高机械强度、耐蚀性和导电率都重要的场合。

•p. 527•

弥散硬化金属基体的强度，随配入位错不能切割的微粒尺寸及粒子间距而定。添加在晶界上的沉淀物引起进一步的强化。弥散硬化的贵金属合金用粉末冶金法生产，它是通过混合粉末的研磨(机械合金化)、贵金属合金中的非贵金属组元的内氧化、或贵金属粉末和难熔氧化物的共同沉淀实现的。

通过合金粉末的内氧化得到了最高强度。为得到密实的材料，粉末须经致密化和烧结，然后可用传统的加工方法，加工成棒材、板材、线材或其它类型的产品。借助内氧化产生弥散硬化，要求氧在基体金属中有足够的溶解度，以得到合理的反应时间。

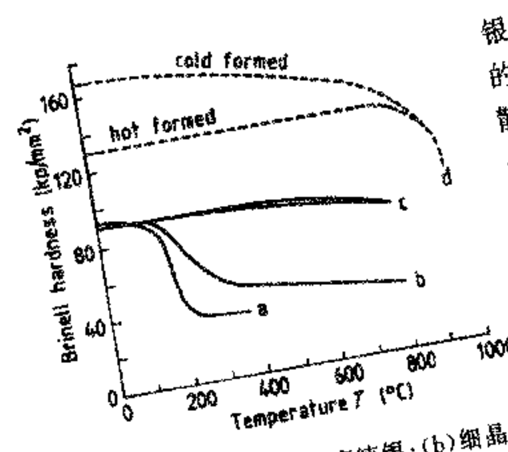


图9-26 布氏硬度：(a)高纯银；(b)细晶粒银(99.7%)；(c)金属氧化物粉末弥散强化银(99%)；(d)内氧化弥散硬化银(99.5%)[$1kp/mm^2 \simeq 450kPa$ (Degussa，1967)]

因为氧在银中的溶解度高，此法特别适合于银合金的硬化。在上述的浓度范围内，微粒是球形的且直小于20nm。由于基体氧化物的生成能和弥散物的生成能有大的差异(Al_2O_3：125kcal/g·atom)，微粒尺寸与氧化反应的温度和时间无关(Poniatowski 和 Clasing，1968)。图9-26比较了弥散硬化银和纯银的硬度。弥散强化的银合金，用作氧压缩设备的密封圈、低电压滑动接插件和化学装置中的耐腐蚀部件。氧在铂中的溶解度很低(在1400℃时<1ppm)。已合金化的铂基合金，例如，用0.2wt%Cr 或0.8wt%Zr 合金化者，仅在用钯或铑合金以后，其内氧化才是可能的。因为钯和铑能提高氧的溶解度。通常采用金属和难熔氧化物如ZrO_2共同沉淀生产[ZGS＝氧化锆稳定晶粒的铂]弥散强化的铂和铂合金(Selman 等，1974)。

除用氧化物弥散硬化外，铂金属中也配入很少量的难熔碳化物，如0.04－0.08wt% TiC，也可有效地得到弥散硬化。强化剂的效率与碳化物的部分分解及其与基体的反应有关。添加剂的这种低浓度的最大好处，是不会严重损害许多性能，如延性、加工性能、导电率和再结晶行为。

仅有少数晶界垂直于所加拉伸应力的再结晶组织，能承受高温下长期加热而无进一步再结晶或晶粒长大；而晶粒任意取向的材料，在此温度下已经发生了明显的晶粒长大。用 TiC 弥散硬化的铂，采用大冷变形度(95%断面缩减率)然后在1400℃进行再结晶处理，便可得到此种组织(Darling，1976，6)。弥散强化的铂用于玻璃纤维制造业，Pt-Rh 合金由于脱色效应而不能用于熔化光学玻璃。弥散强化的 Pt-Rh 合金也可用作高温炉的加热元件。它们在高温下兼有高耐蚀性和高力学强度。

·p.528·

9.3.7.8 复合材料

贵金属基复合材料，主要为电工连接材料而设计的。与弥散强化合金相比，复合材料含有更高比例的、能明显改变材料性能的金属或非金属添加剂。弥散强化材料主要是显示出基体金属的特征物理和化学性能，而复合材料的性能则更复杂。它是由所有组分的贡献所决定：(1)综合性能包括单相的“加和性能”和由于加入组分的交互作用所致的“乘积性能”；(2)结构性能由存在相的形状和扩展的范围所决定(Stöckel，1979)。

总性能是由单个组分的比例性能，如导电率、密度、比热等的加和结果。特殊的乘积性能，可能是由双金属效应或磁致伸缩相与压电相的联合作用所致。在电接触材料领域中，除综合性能外，组织的贡献是很重要的。四种基本结构类型是各有特色的：

- 颗粒复合材料；
- 纤维复合材料；
- 渗透复合材料；

· 叠层复合材料。

颗粒复合材料主要由银粉与氧化物、碳或镍的混合物制造的。Ag-CdO 复合材料是将金属和氧化物粉末，经混磨、压实、烧结和挤压而成的；或将合金片或合金粉先内氧化，然后用粉末冶金法压实并烧结而成（图9-27）。

·p. 529·

含取向纤维的纤维复合材料，是由粉末混合物挤压而成的（图9-28）。在银-金属氧化物和银-石墨类电触头中，这种复合材料优先作为电连接材料使用。与颗粒任意取向的复合材料比较，在开-合连接的电路中，垂直于纤维轴的接触面具有较高的抗磨蚀能力。含取向纤维的银基复合材料的生产，是将细镍丝置于银管内，然后一起进行拉伸、集成束，再交替地采用轧制、锻造或拉伸等方法进行重变形完成的。经过反复地进行这些工序，能制成纤维直径在50nm 以下的复合材料。用类

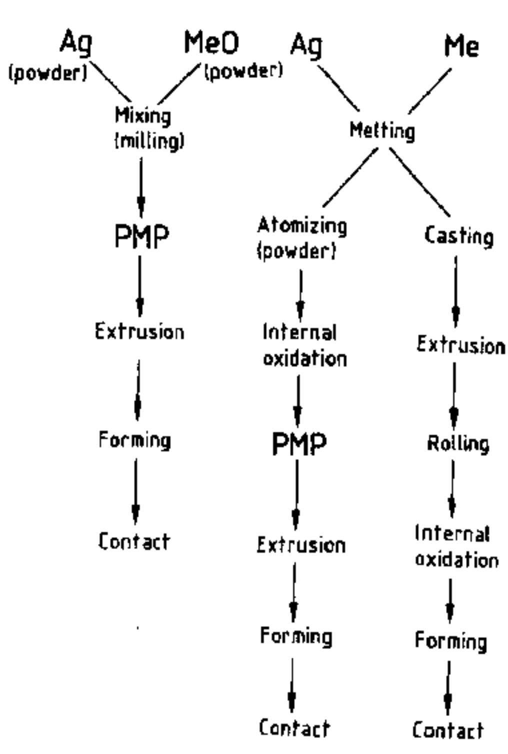


图9-27　Ag-CdO 复合材料的生产流程：Me＝基体金属；PMP＝粉末冶金法

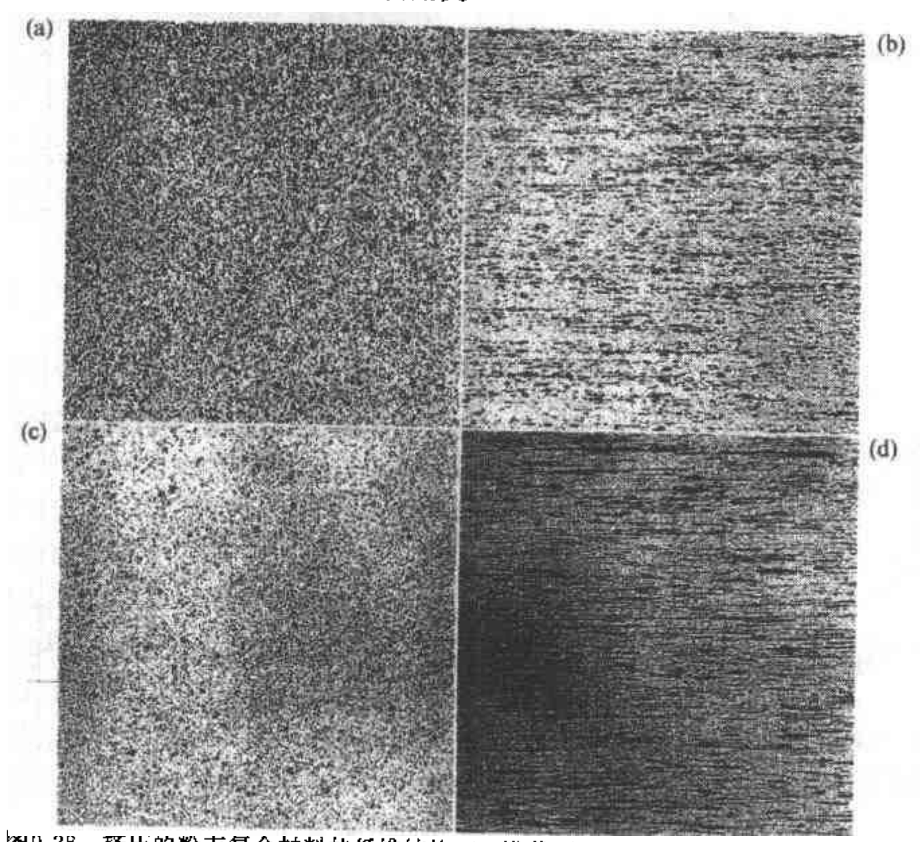


图9-28　挤压的粉末复合材料的纤维结构：(a)横截面；(b)挤压 Ag-C 复合材料的纵截面；(c)横截面；(d)挤压 Ag-Ni 复合材料的纵截面(Degussa)

似方法可制得含管状纤维的银基复合材料。

用这种方法能生产镍含量高的 Ag-Ni 复合材料，与各种开关设备中的钨相比，改进了工艺性能(图9-29)。Ag-Ni 纤维复合材料是有磁性的。当镍纤维直径变细到不能产生 Bloch 畴壁时(且仅有单个的畴)，便可产生高的矫顽磁性。图9-30给出了矫顽力与纤维直径的依存关系。已制成了在77K 时为526A/cm、在295K 时为333A/cm 的矫顽力(Stöckel，1974)。

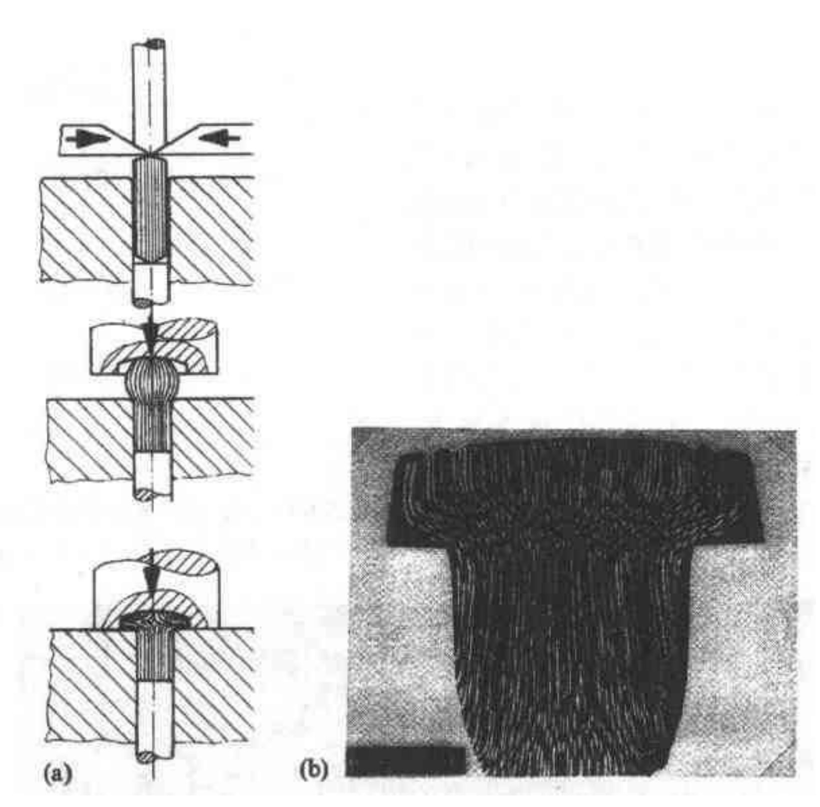


图9-29　Ag-Ni 纤维复合材料铆钉：(a)制造过程；(b)纵截面结构(Stöckel，1974)

·p. 530·

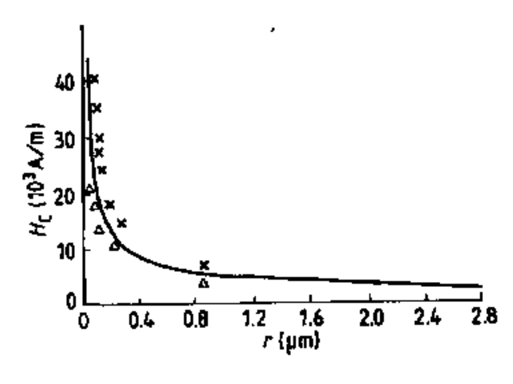


图9-30　含纤维直径细的 Ag/Ni 纤维复合材料的矫顽力，成分为 Ag/Ni20，×77K，Δ295K (Stöckel，1979，2)

渗透复合材料的制造方法，首先是形成一个高熔点金属如钨、钼或碳化钨的骨架，再利用毛细管力将液体银浸渗到这些骨架中去。它们具有优越的抗电弧烧蚀能力，因为银的蒸发可阻止电弧温度的显著增高，从而使难熔金属不致熔化。含60wt%－80wt%W 的渗银复合材料，比纯钨具有更好的抗电弧烧蚀能力。用 Ag-W 复合材料做的火箭喷咀，能承受火箭再进入大气层的过程中由摩擦所生热量的软化作用，因为银的熔化和蒸发的冷却作用，避免了钨骨架的熔化或软化。

叠层复合材料用普通加工方法，如热压、扩散焊、热轧、冷轧或爆炸焊接制造。

9.4 制　　造

9.4.1 概况

贵金属及其合金的制造，主要用普通冶金法来实现：熔炼、铸造、烧结　机械加工、分离和连接。表面层用包复或用电镀、喷溅、蒸发沉积、或用化学气相沉积(CVD)方法来实现。通过控制工艺和热处理调整所需的力学性能。产品材料的三种基本类型：

1. 熔制的块状材料；
2. 粉末及粉末压制品；
3. 生产涂料用的组成物和化合物。

图9-31给出了材料、方法和它们的功能。

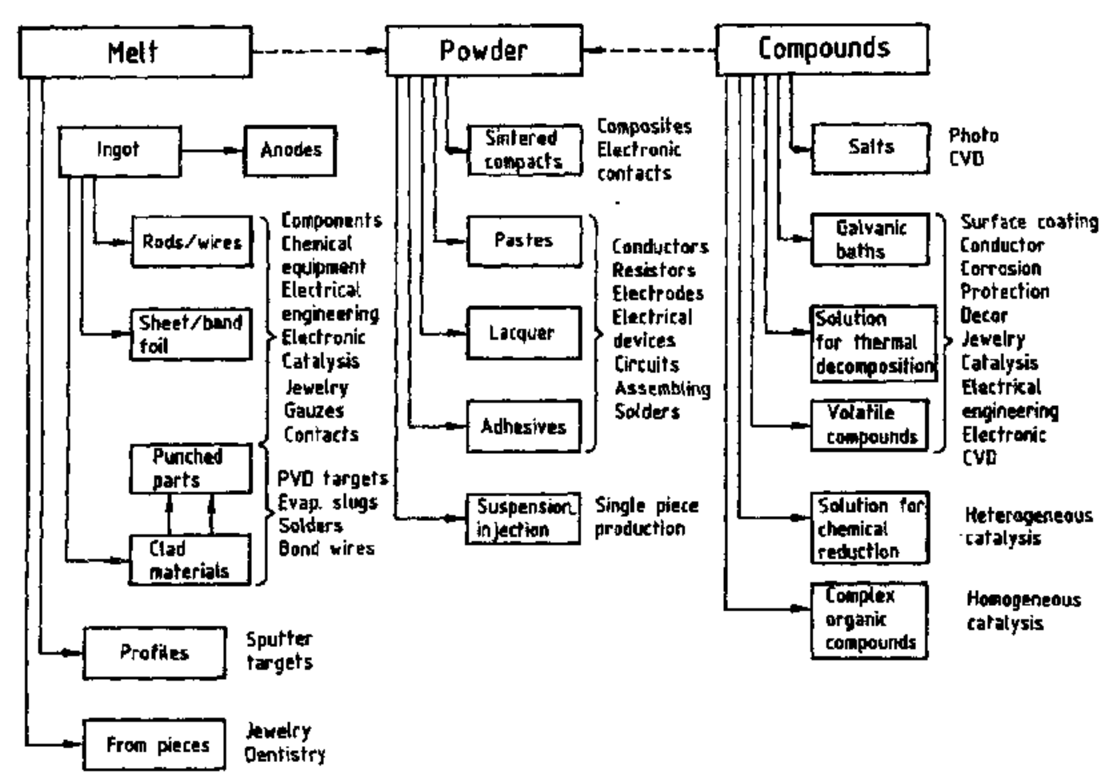


图9-31　含贵金属材料生产的概况图

9.4.2 熔炼制备的块体材料

9.4.2.1 熔炼条件

·p. 531·

金、银及其合金用石墨、粘土石墨和 SiC 坩埚熔炼；铂及除铱外的 PGMs，则用 Al_2O_3、MgO 或 ZrO_2坩埚，且一般在感应电炉内进行熔炼。温度高于2000℃的熔炼，则采用真空电弧炉和电子束炉。这时材料是在水冷铜坩埚中熔炼的，铂和 PGMs 则在保护性气氛中熔炼。高温熔炼借助高蒸汽压伴生杂质的蒸发，提供了提纯材料的机会（“凝聚熔炼”）。表9-44给出了铱在2700℃熔炼的提纯效果。

表9-44　在2700℃熔化凝结提纯的铱

（Baving 等，1991）

杂质	杂质浓度(ppm)	
	提纯前	提纯后
Ag	120	<5
Cu	400	<10
Te	700	<50
Cr	50	<10
Mg	25	<5

·p. 532·

9.4.2.2　铸造

铸造是用非连续铸造生产锭坯，或用连续铸造生产形状最简单、且无限长的棒坯、带坯或条坯的。非连续铸造在水冷铜模中进行。若凝固过程中形成了成分的不均匀性，铸锭须进行均匀化热处理。

连续铸造过程中，当液体金属通过一定长度的并控制温降的扩展冷却截面时便进行凝固(图9-32)。此法因为能使锭坯随后的机械加工最降到最少，因而是经济的。它能生产出沿整个锭坯长度质量一致的坯料。在有限的小体积内连续地进行较快地凝固，可防止偏析的形成。在空气中熔炼并连续铸造的工艺，能生产出含氧量低的材料(纯银为≈10ppm，银合金为≈30－50ppm)。

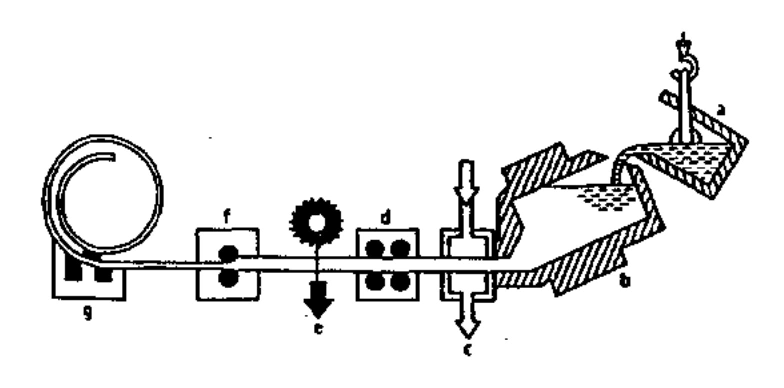


图9-32　银的连续铸造示意图：(a)浇注包；(b)保温炉；(c)连续水冷锭模；(d)导辊；(e)圆盘锯；(f)轧机；(g)冷却机(Ullmann's,1993)

实践中水平连续铸造用于生产量大的和横截面宽大的材料。它是银和银合金工业生产的主要铸造方法。其工业设备达到了年产2000t 的生产能力。用高达100kg/h 的生产速度，能生产尺寸≈330mm×550mm 的锭坯。较小的设备是用于立式连续铸造的。它优先用于生产高质量的材料，如以公斤级定量的金合金。其条坯尺寸为5mm×80mm，捧坯或线坯直径为10－50mm。

精密铸造

形状较复杂的小件，采用精密铸造法生产，首选的模型是用"失腊"法制造的。该法中所需形状的腊模，是在开合的铸型中成形的，然后用可硬化的石英砂为基的涂料浸渍而成。模型硬化后将腊熔出，焙烧好后再将贵金属熔体浇入。冷却后的金属铸件脱模后，便可进行最后的精整和抛光。

9.4.2.3　机械加工

不连续铸造后的第一道工序，在多数情况下是在有中间加热的压机中进行挤压。其后的成形工序包括锻造、锤打、轧制、拉伸、包覆、切削、弯曲、冲压和深拉。

·p. 533·

纯钯、银、铂、金都能冷轧到99%断面缩减率而不需中间退火。冷变形的贵金属合金，为了进一步加工就需退火软化。薄的箔材采用叠轧。机械包复用的纯金箔是众所周知的。从厚度≈20μm 的薄金片开始加工。金片夹在精制的皮纸片之间，以锤打平，再用家畜的肠衣隔开，最后以手锤打至≈0.2mm（“金箔肠膜“goldbeater skins”）(Nicholson，1979）。生产金箔的现代方法是阴极溅射。

挤压的棒通过传统的深拉技术变成线材：它是通过一系列以一定的断面缩减率逐渐减小线径的模子进行拉制的。纯金和纯银线不用中间退火便可拉到很小的直径。按照使用的要求调整力学性能而进行最终退火（即抗拉强度和伸长率）。直径很细的≈1－10μm 的铂、钯和金线（“Wollaston 线”），是在银制的包套中拉制的。高纯度的金线，不用外面包复便可拉伸到直径≈10μm。直径为25μm 的具有特定抗拉强度和伸长率的纯金线，在电子仪器中用作“连接线”（见9.5.2.2节）。

切削方法包括铣、车及冲孔。为尽量减少材料损失，要使用仿形带、精密工具及机床。最主要的技术件是螺旋喷咀、接扦件以及为了装配、焊接或钎焊仪表和仪器用的予制材料。贵金属的特殊工序是银器的雕刻和蚀刻（quillochising)、由铂和白色金子做的手饰件的冲孔和彩釉雕花、螺旋喷咀的冲孔、在电接触材料用的非贵金属支承上贵金属层的焊接。

用适当的合金进行低温焊接和熔接实现连接。

用特殊的冷或热轧工序完成包复。在基体金属衬底上的机械耐用复层是特别有利的。为使复层有较好的附着性，常结合使用一中间金属层进行包复，这种中间层可与基体金属表面上的外层一起进行压紧、焊接或轧制。这些方法对手饰和工艺品的加工有着重要的作用（如“双金层”的轧制和电接扦件材料）。用银和金带部分地包复成镶嵌式或贴面式的铜合金箔，都是用于打孔的接扦件和半导体导框元件的基本材料。

9.4.2.4 热处理

在贵金属半成品和成品件的制作过程中，除了消除应力的退火外，热处理有下列不同的目的：

a）通过回复或再结晶降低强度：退火温度和时间取决于合金成分、冷加工程度和材料的纯度。纯银和含氧化物的银复合材料，如 Ag-CdO，Ag-SnO_2或某些合金、钯或铂量高的银合金，可在空气中加热。所有其它贵金属和合金都必须在保护性气氛中退火。小件可在碱金属氯化物、碳酸盐或氰化物的盐浴中进行处理。含氧及含氧化物的材料，如 Pt/ThO_2，Ag/CdO，含 CuO 的 Ag-Cu 合金和预先在空气中退过火的银件，可以不在 H_2气中退火。在这种情况下，由于氢和溶解的氧反应，会使合金造成局部的不均匀性，或形成水蒸汽泡（“氢病”）。在较高温度下和流动气体中经长期加热后会出现蒸发现象；钌、银、锇、铱和铂，若在有氧的气氛中退火，会有更显著的蒸发损失（不是 Ar 或 N_2气），因为所形成的挥发性氧化物，会被流动的蒸气所带走。

·p. 534·

b）通过溶质的内氧化使基体金属组织强化（弥散硬化）：内氧化时溶解的氧与合金化基体中金属原子进行反应，形成了细而弥散的尺寸≈1μm 的微粒氧化物。弥散强化材料室温下具有较高的硬度和较低的塑性，但高温下的力学强度明显提高，并有较高的导电率。

c)铸件的均匀化退火(固溶退火和高温加热:通过退火使铸锭成分的不均性达到平衡均匀化。严重的偏析只能通过高温固溶加热进行均匀化。

d) 通过沉淀或有序化的结构得到硬化:可用下列温度退火:

· 银合金200—400℃;
· 金合金400—600℃;
· 铂合金500—1000℃;
· 钯合金600—1100℃。

退火通常在空气或盐浴中进行。

e) 粉末压坯的烧结和烧结的难熔金属骨架用液体银的浸渗:压缩的或松散多孔的贵金属粉末,在1/2的熔点温度(以K表示)开始烧结。在该温度烧结所得坯体的密度,相当于块体材料密度的25%—50%。更高的密度是用较高的温度烧结,随后用高温变形(轧制、挤压)来达到的。为使吸收的气体逸出,则需缓慢地升高烧结温度。若粉末不含氧,则烧结过程只能在氢的气氛中进行。

9.4.3 粉末和粉末冶金法

9.4.3.1 粉末

贵金属粉末是生产烧结件所需的,还可作金属化和焊接软膏的组元、催化剂。粉末是以多个不同参数来表征的,如粉末形状、尺寸、粒度分布、比表面积[用BET法,以吸收的氮气来测定的(Brunauer-Emmett-Teller)(Brunauer 等,1938)]和振实密度[松散多孔粉末用振动法致密化,标准方法是由ASTM527-85规定的标准方法](Stanley-Wood,1977)。这些参数会影响压实和烧结过程中的加工行为(密度、烧结温度)、化学表面活性和含粘结剂的贵金属粉末的流变学。

粉末生产

主要的粉末生产技术:化学还原、电解沉积、金属熔体雾化,导致各有其特征的不同性能。

·p.535·

化学还原主要是用贵金属盐在水溶液中进行的。添加保护性胶质和润湿的、助长的化合物,能控制粉末尺寸分布,并在沉积过程中阻止粉末的团化作用。还原剂包括甲酸钠溶液、磷酸或联氨。粉末很细且具有不规则形状或球形。粉末尺寸与工艺条件有关。粉末尺寸常在0.5—20μm内。这些粉末优先用作金属化的喷涂粉和电极涂料。

具有BET表面积在9—38m^2/g间的、非常细的铑、钯、铱和铂粉末("金属黑"),是用含甲醛的复杂六氯络合化合物的碱性溶液化学还原生产的。

电解沉积的粉末主要用于生产烧结的接触材料。沉积过程在电解槽中连续地进行。在电流作用下贵金属阳极溶解,粉末晶体沉积在阴极上,再用机械法从阴极上取下来。粉末是具有直径达200μm粒度的树枝状晶体。

熔体雾化主要用于生产下列用途的粉末:软焊膏、烧结工件和牙科填补用高纯材料的粉末。雾化作用是通过机械弥散(如用旋转盘)或喷咀的喷射,使熔体粒滴在水或冷气流中急冷实现的。具有良好流动性的高纯度金属球形粉末,是在惰性气氛中形成的。

粉末类型

片状粉末是用球磨机或悬浮液体的研磨机研磨沉积的粉末而成的。粉片的厚度在0.1—1μm 范围内。片状粉末作导电漆和导电胶剂中的添加材料，扁平晶粒间的面接触，可提高导电率。

尺寸在10—1000nm 间的纳米晶体贵金属粉末和胶质弥散物(特别是金和银的)，都是将蒸发的材料(如电子束蒸发)在冷的表面上凝聚生产的；或是通过浸在适当液体中的贵金属电极间产生电弧蒸发，或由含保护性胶质的溶液中化学沉积出来，故纳米晶体粉末具有较强的催化作用和较低的烧结温度。

由纳米级粉末制造的致密化的压块材料，与传统法生产的块状贵金属材料相比，前者具有较高的硬度和蠕变抗力。超细银粉在有机粘结材料中，形成具有很稳定的电阻薄膜，作探测磁带位置的显示带(Benner 等，1991，2)。

应用

·p. 536·

银粉有着最广泛的用途。为制造导电层和电极用的电子涂料中大量地使用银粉，且常与钯或铂粉配合使用。含银的粉末硬焊料和软焊料合金，都是焊膏的组成物。

粉末冶金法用于生产接触材料(Ag/CdO 和 Ag/SnO_2)和电池电极的粉末。单质银粉用于催化反应。细的银粉是在 $AgNO_3$水溶液中，以 NaCOOH 作还原剂生产的：

$$2AgNO_3 + NaCOOH \rightarrow 2Ag + CO_2 + NaNO_3 + HNO_3 \qquad (9\text{-}17)$$

高纯银粉对于电子学中的金属化和电极涂料是需要的。其生产由下列二级反应来完成：

1) $2AgNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$； (9-18)

2) $Ag_2CO_3 + HCHO \rightarrow 2Ag + 2CO_2 + H_2$。 (9-19)

该式表明，用甲醛还原碳酸银之前，可清除碱金属。

粗晶粒银粉是由硝酸银水溶液中沉淀在铜表面上而形成的：

$$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag \qquad (9\text{-}20)$$

或在银盐的水溶液中，或在氧化银悬浮物水溶液中，由银阳极溶解并电沉积出银晶粒的。

钯粉是由含水的 $Pd(NO_3)_2$或 $PdCl_2$溶液，用化学还原法生产的。大多数纯的合金的或与银粉混合的钯粉(主要成分为 Ag-Pd30wt%)，作多层电容器中惰性电极金属化涂料的组元。为了得到足够薄而均匀的层状结构，需要特别细的粉末尺寸。合金粉末作为复合的混合物来制得，或由混合盐溶液中沉淀得到，其后进行干燥粉末的温退火。表9-45给出了银、钯和 Ag-Pd 合金粉末的一些特征性能。

金粉是用四氯化金酸($HAuCl_4$)化学还原法生产的。根据还原剂的不同，或形成球状粉末(在1—10μm 间)，或得到片壮粉末(在0.5—50μm)(图9-33)。金粉用作制造键合模片、偶合垫片和产生导电厚膜金属化用的涂料。金导电层用来替代高可靠性电子线路中的银质导电层，因为在一定的场合在电流的作用下银发生迁移，可能导致事故。各种金粉的其它用途是作瓷器和陶瓷的着色剂，修补牙孔的填料。

·p. 537·

表9-45　典型的银、钯、Ag-Pd 合金粉末级别

金属	制造方法	晶粒形状	晶粒尺寸 (μm)	堆积密度 (g/cm³)	比表面积[a] (m²/g)
Ag	化学还原	微晶	0.5—2.0	0.8—5.0	0.1—2.0
	电解沉积	树枝状	1—200	4.5—4	0.1—0.5
		↓			
	球磨	片状	2—40	2.5—5	0.2—1.8
Pd	化学还原	晶体	<20	0.8	2.5
		球状	<1.2	4.0	2.3
Ag-Pd30	共沉积	球状	<1.2	3.3	2.2
		↓			
		片状	<9	3.4	3.3

a. BET 在 N_2中吸附

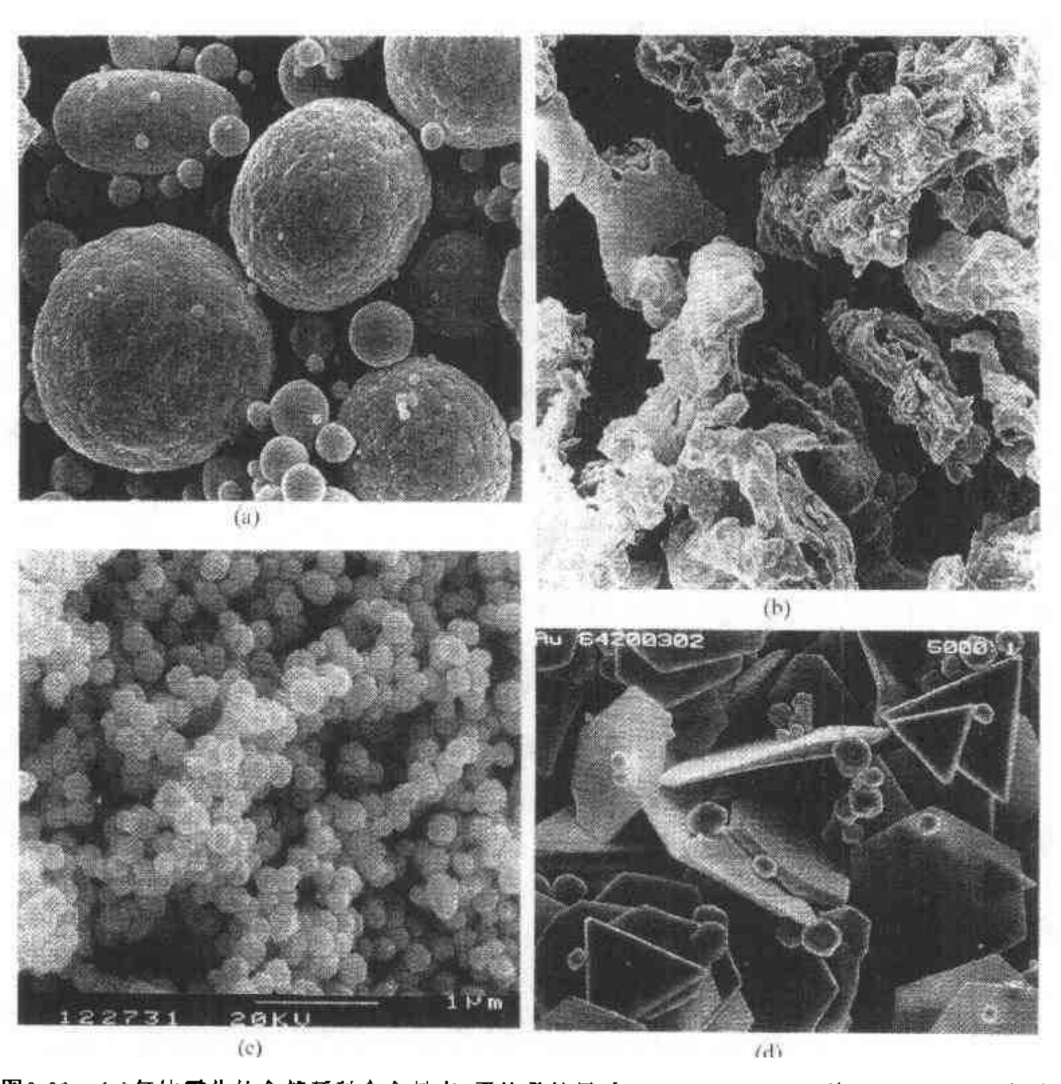


图9-33　(a)气体雾化的金基牙科合金粉末，平均晶粒尺寸20—40μm(Baving 等，1991，2)；(b)水雾化的 Ag-Cu 焊料合金粉末，平均晶粒尺寸30—60μm(Baving 等，1991，3)；(c)水溶液化学还原的钯粉，晶粒尺寸≈0.2μm(Dorbath 等，1991，3)；(d)片状(尺寸0.5—50μm)的用特殊添加剂由水溶液中化学还原的金粉(Dorbath 等，1991，4)

为了提高锡和 Sn-Pd 合金焊料焊接过程中的净化能力，在锡、银钯或含金的厚膜涂料中加入铂。

9.4.3.2 粉末冶金法

·p. 538·

粉末冶金法用来压制硬而难于加工的贵金属或合金粉末制品（铑、铱、铂钴、铂钴铬合金），制造复合的接触材料（Ag/Ni，Ag/CdO，Ag/SnO_2，Ag/C，Ag/Al_2O_3，W-Ag、Mo-Ag）以及为结构件、设备制造和电气工程用的构件的弥散硬化材料（Pt/ZrO_2，$PtRh/TiO_2$，Pt/TiC）。含金高的手饰大件，如锁链、手镯等，都是由粉末悬浮物用喷射模成形并随即烧结而成的。

压坯和烧结材料的密度，受粉末尺寸、形状、所加压力和温度的影响。压坯或松装的贵金属粉末块，在1/2熔点温度（以 K 表示）开始烧结。银粉采用的压力在0.1MPa 左右，铂金属粉为0.2－0.3MPa。烧结体的密度可达理论密度的90%以上。用随后的热压、热轧或挤压，可进一步地致密化，密度达到≈98%。已成形的零件如电接触件，可用活塞在定形的压模内进行模压。两层成分不同的粉末也可一起压制（如外层为纯银的 Ag/CdO）。特殊的接触材料，由烧结的钨或钼的多孔骨架构成，随后用液体银浸渗。

大尺寸锭坯用冷等静压（CIP）或热等静压（HIP）制成。它是将粉末或粉末混合物装入塑料模中，再装于密封的高压钢容器内。在 CIP 中由液体来完成均匀的压力传递；在 HIP 中压力的传递由填充容器的气体来实现。CIP 用的压力为6000bar（$600MN/m^2$），HIP 用的压力为2000bar（$200MN/m^2$），且所用温度高达2000℃。压实的锭坯尺寸，直径为150mm，长度达500mm。HIP 也用于多孔物、铸坯或喷射成形坯料的补充致密化。特殊的连续粉末压实法，可用于由粉末直接压制成银焊料成分的丝材（Green，1972）。

9.4.4 织构

9.4.4.1 一般分类

在多晶体中，特殊的晶粒相对于整体材料的几何学有着不同的取向关系。取向的这种分布称为织构。在更专门的含义上，偏离统计分布的择优取向定义为织构。更广泛的含义上，凡从蒸汽、熔体或电镀溶液中出来的单晶体的取向生长，均可按此专题看待。多晶体材料中的织构，最从熔体中凝固时形成的；固体多晶体材料通过机械变形（由轧制、挤压、拉伸引起的织构）和热处理（再结晶织构）均可形成织构。即使不同材料的基本变形机制相同，但在变形织构之间仍存在差异，例如金和银，在拉伸的线材中会形成不同比例的〈111〉和〈100〉纤维织构。除了基本性质如晶体结构、层错能等外，形成的织构还会受到加工工艺条件、起始取向的影响；在表面层沉积的情况下，还受衬底表面（外延生长）晶体取向的影响。

·p. 539·

由于单晶的物理和力学性能都是各向异向的（如金单晶不同方向的弹性），织构对多晶体材料的性能有着明显的影响。多晶体材料中的借助控制生产环节制造的特殊织构，可用来压抑或形成所需的各向异性行为（“织构制裁法”）。贵金属和其合金中的织构都作过

研究，特别是银和金，对钯和铂也作了少量研究。

9.4.4.2 单晶

在含有硫化银、硒化银或卤化银的触点上形成的银晶须，具有沿纤维轴的〈112〉取向。电镀沉积的银显示与工艺条件有关的不同取向关系。低电流密度会影响平行于电流线路方向的〈111〉和〈001〉织构的形成。较高电流密度时，则形成混乱的分布。在金表面上织构是{111}取向的，银也是以{111}晶面织构沉积的。对于电镀沉积的金属也发现有相似的特点。薄的金镀层显示衬底表面的取向，而较厚的金镀层则与溶液浓度和电流密度有关，其结构是优先形成与衬底表面平行的{111}和{211}织构。在气相中沉积的金属，也能形成多种不同的织构，这与衬底表面的特定晶体取向、蒸汽浓度和沉积温度有关(Raub，1940，2)。由熔体凝固形成的金和银晶体，呈树状晶或柱状晶结构，沿枝晶轴都是〈100〉方向(Wassermann 和 Grewen，1962)。

变形织构

银和金单晶若无模型的拉伸变形，则形成与起始取向无关的、平行于拉伸方向的〈211〉取向。当材料的起始取向是〈111〉且是用模具拉伸时，则在低变形度时出现孪晶，并形成〈100〉纤维织构。进一步拉伸至较高变形度时，会使〈100〉取向织构减弱，而有利于〈111〉织构的再形成。金的此种转变是在低变形度开始的，在相同的条件下与银相比，金晶体中形成的〈111〉取向的比例要大得多(Ahlborn，1965)。

9.4.4.3 多晶材料

变形织构

f.c.c.金属冷变形过程中，滑移面是四个{111}面，每个滑移面有三个〈110〉滑移方向。{111}面也是孪晶面。挤压的银棒主要是〈100〉织构和部分〈111〉和〈543〉织构。冷轧的银和含金和铜的银合金的织构，和以〈$1\bar{1}0$〉及〈112〉取向为主的黄铜织构是相同的。金具有在同一方向作为第二取向的附加的{111}取向。轧制的银和银合金薄板的织构，会引起抗拉强度的各向异性(Schmid 和 Wassermann，1925)；在轧制方向强度最低，而在其横断面方向的强度最高，这会影响深拉过程的变形行为。采用换向反复轧制(横向轧制)能抑制这种影响。很薄的锻打的金箔，箔表面具有{100}和{110}面取向(Regenet 和 Stüwe，1963；Raub，1940)。

·p.540·

深拉的银、金和钯的丝材，有〈111〉和〈100〉方向的双纤维织构。铂仅检测到〈111〉纤维织构。多晶的金和银丝表现与提到的单晶情况相同。高度变形时金丝形成大量的〈111〉织构，而银的变形孪晶是形成显著的〈100〉取向的原因，若是在－190℃下拉制的金丝，则会发生孪生，形成高达≈50%的〈100〉取向(Ahlborn 和 Wassermann，1963)。

再结晶织构

再结晶织构是经冷加工的织构化的材料，通过在再结晶温度以上温度下退火而产生

的。若新晶体沿特殊的晶面优先生长，则重组的织构是从原有的晶体结构上产生的，因此与以前冷加工形成的织构有关。

冷轧的银和 Ag-Cu 合金在高达750℃的温度退火，形成了新的晶体取向，其{113}面与轧制面平行。最后，再结晶材料的抗拉强度，在轧制方向较高，而其横向则较低。变更方向进行过横轧的退火薄板，在与轧制方向成45°角的方向，表现出最低的抗拉强度。

深拉银丝的〈100〉纤维织构，通过退火形成丝轴方向伸展的晶体转变成了〈211〉纤维织构。有显著的〈111〉织构的冷拉金线，在200－300℃退火后，〈111〉织构转变成〈100〉织构。这导致纤维轴向及横向的弹性模量明显降低，且使应力应变行为发生典型性变化(Matucha，1982)。直径25μm 的金丝经短时间退火后的 Debye-Scherrer 图像，显示出在纤维轴向的〈111〉和〈100〉取向的双纤维织构(图9-34)。

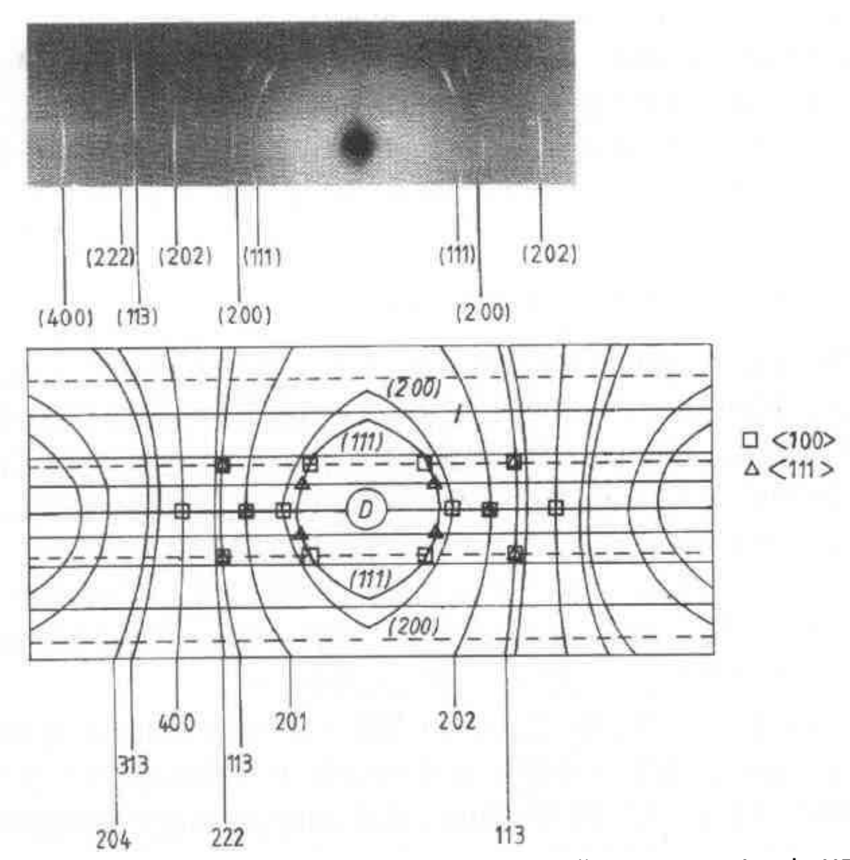


图9-34 (a)直径25μm 金连接线的 Debye-Scherrer 图像(Straumanis 法)。表示沿线轴向〈100〉及〈111〉方向的双纤维织构(Matucha，1982)；(b)衍射线的理论图，表示对应于〈100〉□及〈111〉△纤维取向的强制反射位置的对比

9.4.5 涂层的沉积

贵金属及其合金，有许多功能不同的用途，如作金属、陶瓷和塑料支撑物的表面涂层。除手饰和装饰品以外，贵金属涂层的主要工业应用包括导电体、电阻器、接触件、熔断件、机械连接件、耐蚀件、光和热反射元件。表面涂层的制作方法：

a) 由块状材料构件涂层的有：机械包复(轧制和冲压)、热涂复(低温焊接和熔焊)和物理气相沉积(PVD、蒸发和溅射)或

b）由化学化合物或溶液涂层的有：电镀沉积、化学还原、贵金属制品（涂漆和涂胶）、厚层粘胶（网板胶印和火烤）、热分解（如树脂酸钠）及化学气相沉积（CVD）。

9.4.5.1　由块状材料构件制作的涂层

·p.541·

借助机械和热进行包复的方法，主要用于较厚的涂层，如电接触件和手饰（双涂层）。

轧制的金膜是这样制作的，通常采用14克拉的金片，首先将其焊在不锈钢、铜或青铜上，然后轧或拉伸至所需的形状。制备的条材和丝材表面通常有厚度为5－10μm的密实的和附着的金膜。涂敷材料主要用于镜框、手饰和手表。“火焰镀金”已用来涂复手工制品和建筑物的修理；它是将金汞齐涂于表面上，再加热使汞挥发掉。由于汞蒸汽的毒性强、故此法已不再使用。0.1－1μm厚的金箔，可用于木框和书边的装饰。

借助溅射或蒸发的PVD涂复法，主要用于电子仪器和薄膜电路中电接触垫片上的薄且纯度高的涂层、建筑玻璃上的薄而透明的节能的贵金属涂层（主要是银）和光学玻璃镜面的涂层（银和铑）。铂和铱也能用真空蒸发、溅射或离子喷镀法沉积于衬底上。蒸发块和溅射靶都是PVD涂层生产所用的材料（Schlott，1995）。

·p.542·

9.4.5.2　由化学化合物或溶液制作的涂层

电镀技术法常在手饰和工业中得到了最广泛的应用（Both等，1991）。涂层主要是在水溶液中完成。沉积银涂层的阳极是银，在电解沉积过程中它溶解。金和铂金属都是由电解池中沉积出来的，所用阳极已涂复了铂表层的钛。为了润湿在电镀池中含有添加剂如光亮剂和晶粒细化剂。加入铁、镍、或钴，可增加电镀沉积金涂层的硬度。银和金常由氰化物溶液来电镀，铂金属由复杂的无机化合物溶液进行电镀。镀层的厚度在0.1－20μm范围内。电镀金层在装饰品领域中有着广泛的应用（表、眼镜框、刃具、书写工具和手饰），在电气和电子工业中，利用了接触材料和导体构件的耐腐蚀、抗磨损和导电性。纯的精细的金镀层，有优越的焊接和结合性能，用于半导体元件的制造中。

电铸法用于制造空心的手饰。控制电解工艺条件和特定的金电解质，可在载体衬底上沉积出厚达200μm无裂纹的合金镀层（常生产8克拉，14克拉或18克拉）。空心镀件的制作，是在过程终了时除去仅作为心轴的衬底完成的。初底是用金属化的腊或贱的金属做成的，最终可用熔化、溶解或腐蚀法除去。此法特别适于制造很精巧的面层结构的复制件（Mohan，1976）。

银的电解沉积法用于工业生产和手饰制造。所用电解质是氰化钾-银盐溶液；可溶性银阳极替代沉积的金属。Cu-Ni-Zn合金衬底（German银）和铜或镍衬底可直接进行电镀，而铁衬底则需在镀银前先镀上起镀的铜或镍层。塑料或陶瓷材料镀银，也需要先镀上起镀的铜或镍底层。

刃具上镀银层的质量用24dm^2面积上的银克数表示。镀90g银（品级标记“90”）的最低镀层厚度为36μm。手饰件上的银镀层厚度是5－10μm，而电子器件用的银膜厚度在0.1－3μm范围内。

表9-46 贵金属的主要应用领域

金属	应用领域	化合物	应用领域
Ag	摄影	$AgNO_3$	摄影
	投资,手饰,货币	Ag_2O	电池
	银器具	$K[Ag(CN)_2]$	电镀工业
	电气工业		
	电子工业		
	钎焊/焊接		
	催化作用		
	牙科		
	热反射镜		
	化学工业		
Au	手饰,货币,投资	$K[An(CN)_2]$	电镀工业
	电子工业		
	牙科		
	钎焊/焊接		
	防腐		
	反应装置		
	仪器构件		
Pt	催化作用	H_2PtCl_6	沉积在支承物上的催化用金属
	手饰,投资	$PtNO_4$	
	电化学		
	电子工业		
	传感器		
	反应装备		
	仪器构件		
	玻璃工业		
	自动催化		
Pd	电子工业	$PdCl_2$	沉积在支承物上的催化用金属
	电工工业	H_2PdCl_4	
	催化作用	$Pd(NO_3)_2$	
	牙科		
	手饰		
	自动催化		
Rh	催化作用	$RhCl_3$	沉积在支承物上的催化用金属
	电化学工业	$Rh(NO_3)_3$	
	电工技术		CVD 用原材料
	传感器		
	自动催化		
Ru	电子工业	$RuCl_3$	
	电化学工业		
	催化作用		
Ir	电化学工业	$IrCl_3$	不同用途的原始材料
	石油化学	H_3IrCl_6	
	催化作用		
	反应装置		
	坩埚		

化学镀银是用甲醛和氢氧化钠作还原剂，通过含氨硝酸银溶液进行化学还原来实现，此法用于镜子、真空容器的绝热玻璃和装饰品。

·p.543·

铂、钯和钌镀层可由复杂的无机化合物水溶液进行电解沉积。在电镀沉积的 PGMs 层中，铑层的硬度和光学反射能力最高。铂和铱层可在500－600℃由氰化合物的熔体电解质中沉积。此法可用于在钛、铌、钽和钼上电镀铂、铱。用途包括如电化学过程的不溶性阳极、阴极防腐构件和卤素闪光灯泡的镀铑的钼导线(Simon，1972；Simon 和 Zilske，1995)。

在电镀池中加入弥散细小的 Al_2O_3、SiC、WC 或其难熔材料微粒，能生产出耐磨损的电镀沉积的贵金属层。

贵金属制剂含有呈悬浮的液态有机载体的或呈混合态的贵金属粉末，是为了调整粘度和流动性的特殊的可溶性有机化合物(如乙炔基纤维素)和无机组分[即细而弥散的玻璃或石英粉末("frits""玻璃原料")、贱金属氧化物]，使适作陶瓷衬底的粘结剂使用。用涂刷或网板胶印将这些制剂刷在表面上，然后烘烤，形成浓缩的烧结的粘着性贵金属涂层。它们可作陶构件、电子真空管、钝化的电子器件或厚膜电路的金属化涂料。金属化涂漆含有贵金属粉末，这些粉末是以悬浮态存在于有机漆中而不存在无机组分。它们可在室温或稍高温度下硬化。这些涂漆主要用于塑料上沉积银或金的导电膜、传感器膜和作为电镀沉积贵金属涂层用的金属化底层。

液体贵金属制剂，是以贵金属树脂酸钠为基础的。它们用在陶瓷、陶器、玻璃、石英和云母上，以便沉淀出很薄(<0.1μm)的金、银、铂和钯等贵金属涂层，都是为着装饰("液体亮金")和技术效果两个目的。这些制剂含有有机贵金属化合物(金：磺基树脂酸盐；银和铂：含硫的有机化合物或木质炭酸盐)。可将它们进行涂、刷、网板胶印或透印和烘烤，即在500－1250℃间的空气中烘烤，形成光亮的贵金属涂层。它们在陶瓷和瓷器上的附着性，可通过添加特殊的氧化物(如 Bi_2O_3、SnO_2)，或形成氧化物化合物来调节。氧化铑能防止晶粒长大及沉积的贵金属颜料团块化(Hunt，1979)。树脂酸铂用于装饰和在陶瓷衬底上生成导电涂层，以便能进一步电解沉积其它涂层。添加细的贵金属粉末，得到较厚的(1－10μm)沉积层，导致形成暗淡的表面("抛光金"；"抛光银")(Frembs，1995)。氧化钌(RuO_2)涂层是在氯化碱金属电解中由阳极镀于钛上。将 H_3RuCl_6的酒精溶液涂于钛衬底上，接着在流动空气中加热便形成了涂层。

化学气相沉积(CVD)提供了在适当温度下以合理的反应速度生产所有高纯度贵金属涂层的可能性。母体材料由能被蒸发的并由载体气流引至衬底表面的复合金属－有机和无机贵金属化合物所组成。借助于高温下的化学还原或热分解，在加热到250－500℃温度范围内的衬底表面上形成涂层。CVD 贵金属涂层用于电子器件的生产。在下列薄膜的制备中利用激光诱发的热分解有特殊的优越性。如对花样薄膜的生产、薄膜电路中维修用的、集成电路存储器上分散区间的连接、以及薄膜和电路片载体上的结合性金箔的沉积。用不同的母体材料制备的 CVD 银膜，使太阳能电池的选择性金属化成为可能。薄银膜能限制超导 $YBa_2Cu_3O_7$层的扩散并改进电学性能(Kodas 和 Hampden Smith，1994)。

·p.544·

9.5 应　用

9.5.1 概论

贵金属有很宽范围的不同应用领域(表9-46)。图9-35给出了1933年主要应用领域的需求量。

贵金属以单质的、非合金化的形式作催化剂用的有铂、钯、铑;作电子、传感器、光学装置用的有银、金、钯、铂。对于大量应用,为了强化或按特殊要求调整其热的、物理和化学性能,必须配制成合金。

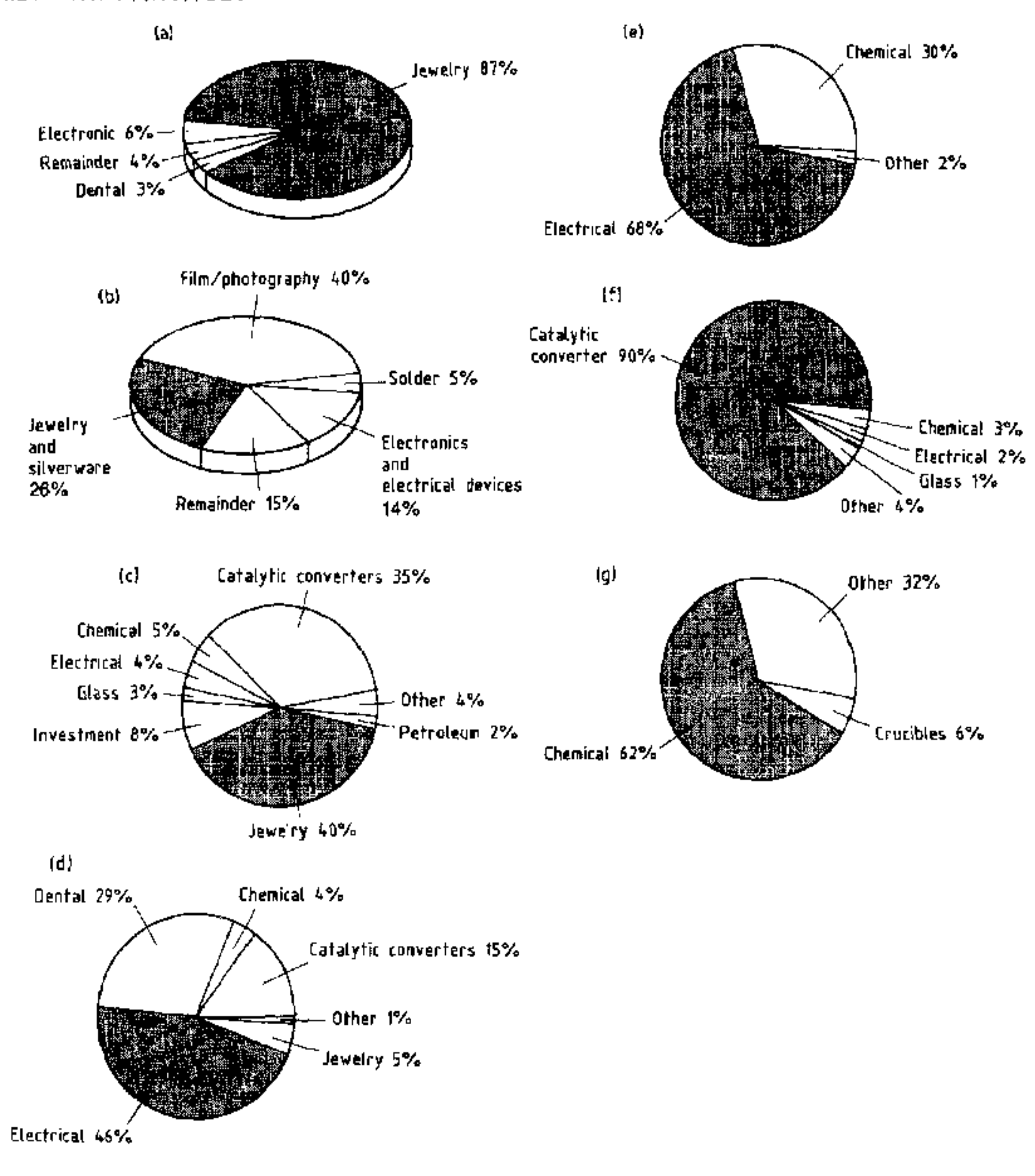


图9-35　贵金属的主要应用领域:(a)Au(Degussa,1994);(b)Ag(Degssa,1994);(c)Pt,(d)Pd;(e)Ru;(f)Rh 和(g)Ir(Johnson Matthey,1994)

·p. 545·

表9-47 贵金属在1993年西方世界中的需求量和价格(Degussa,1994;Johson Matthey,1994)

金属	需求量 (10^6troy oz)	平均价格 ($/troy oz)	共计 (10^6 $)
Au	72.58	359.79	26 113.1
Ag	514.09	4.31	2215.7
Pt	4.04	374.06	1 511.2
Pd	4.26	122.36	521.2
Rh	0.36	1100.01	396.1
Ru	0.18	19.22	3.46
Ir	0.033	102.45	3.4
Os	0.005	400.15	2.1

贵金属的价格易波动,这主要由贵金属市场上的供给量(即产量和储量的出售量)和需求量决定。如做手饰的金,做相片的银,作自动催化剂的铂、铑,作电子器件的钯。表9-47给出了贵金属市场1993年平均价格的商业重要概况,西方世界的总需求和其货币价值。新的用途(如作燃料电池的铂)可改变其相对用量或产生其它个别地不断增长的需求量。

贵金属的应用可分成三大主要组:

a) 非工业应用:包括金、银、铂和钯在手饰和牙科材料中的应用。

b) 在装置中作元件或接触材料:主要包括电气工程、电子学和化学技术、光学和热反射领域。金、银、铂、钯和钌都是被优先采用的。

·p. 546·

c) 物理和化学交互作用方面的利用:通过电子交换、贵金属表面与吸附的原子或分子间的电荷转移或溶液中化合物的中间化学反应,都可发生交互作用。相应的应用是异质和同质催化作用、电化学、电池和燃料电池中的电极过程。大量应用的贵金属是铂族金属,在特殊情况下(氧化反应)是银。重要的催化作用,是在许多有机化学过程中,通过另外加入复杂的贵金属化合物催化剂来实现的。

·p. 547·

9.5.2 主要应用领域

9.5.2.1 非工业性应用

手饰

自远古时用作手饰金属、银器皿、奖章、货币以来,金和银就起着重要作用。此种势态已延续到具有高水平要求的现在。这些应用的贵金属用量和价格,表征着贵金属市场的一个重要商业标志。此外,铂和钯在手饰商品中也变得越来越重要。

手饰业用的贵金属是各种不同的合金。合金的选择取决于美学方面和技术要求,即工业生产的加工性能和耐磨、耐蚀性能等方面。

金手饰合金常分为有颜色和白金合金(表9-48)(Drost 和 Hausselt)。有色的金合金是以三元 Au-Ag-Cu 系为基体的(图9-36)。

表9-48 金基手饰合金的主要组分(wt%)

着色 Au 精细度	Ag	Cu	
750	0—20	5—25	
585	5—35	5—35	
375	5—15	45—50	
(333)	5—40	25—60	
白 Au 精细度	Ag	Cu	Pd(Ni)
750	0—10	0—10	10—20
585	0—25	5—30	5—20
375	0—35	5—50	5—20
(333)	0—35	10—50	5—25

a. 含 Zn 最多为20%,含 Sn,In,Ga 最多各达40%。

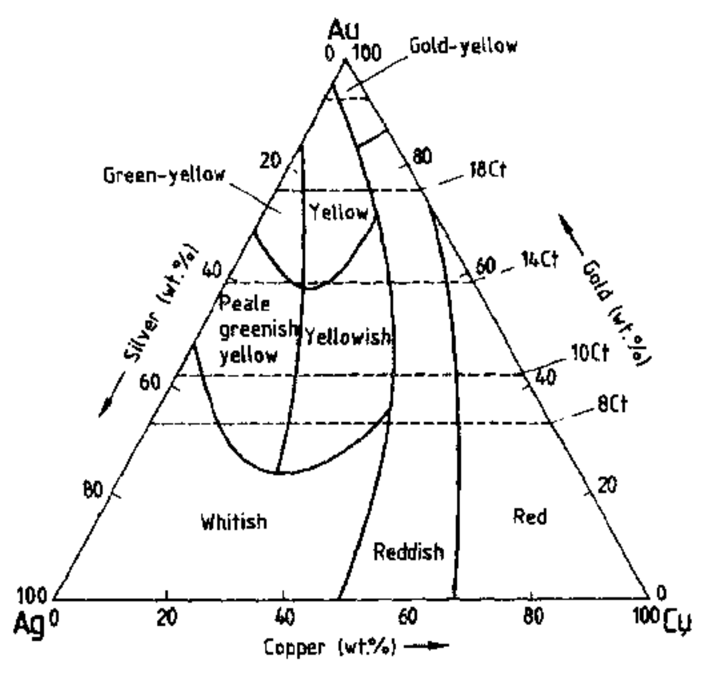


图9-36　Au-Ag-Cu 系合金的颜色范围(Renner,1990,4)

该合金系具有各种不同颜色,且可按需要的通过成分来调整力学性能。合金颜色随金含量及恒量金时的银、铜的相对比例而变化(例如18Ct 或14Ct),从金黄色改变成铜红和银白色。富铜的金合金,在14Ct 甚至更低水平时常用锌合金化(最大为15%),于是由红色变为黄色。金合金的颜色可用分光法确定。实际应用的特殊合金的典型颜色,可用特殊参数"色调"(*T*)、章度(*S*)和黑度(*D*)来表示。用分光谱决定其颜色的方法和不同的颜色品级都已标准化(DIN5033,6164,8238)。

•p. 548•

三元 Au-Ag-Cu 合金的力学性能,可由合金系中的溶混隙来确定。均匀的 Au-Ag-Cu 相在临界温度以下,分解出富铜(Cu-Au)相和富银(Ag-Cu)相进行强化。含铜高的18Ct 合金中,会形成有序 Au-Cu 相,对硬化合金有贡献。为了便于加工,可在相变温度以上将合金淬火得到软状态。在稍低于相变点温度下回火,便可重新硬化。99%Au 和1%Ti 的二元合金,显示纯金的光亮颜色。高克拉(23.76Ct)的 Au-Ti 合金,主要推荐作手饰市场的高级装饰品,在软态下的硬度就达70HV(纯度高的金只有40HV),可用加工硬化提高到120HV,最后在500℃时效可硬化到170HV,这是金属间化合物 $TiAu_4$ 相的细密分布(Gafiner,1989)所致。

含镍或钯的白金合金用作漂白剂,最典型地使用的是14Ct 和18Ct 金的合金。二元 Au-Ni 合金,在821℃以下由固溶体分解为富金相和富镍相可明显硬化。添加铜和锌可改善镍白金合金的成形性。通过镀复铑可调整颜色。镍白金合金可引起过敏性反应。钯白金合金也有这种倾向。但在可锻性、塑性和耐蚀性方面,它们占有优势,由于钯能提高金合金的熔化温度;添加适量的银、铜、锌合金化,会降低它们的熔化温度范围,并提高硬度。

手饰和银器皿用的银合金,含铜量达20%。精细度为925/1000(货币银合金)、835/

1000和800/1000的合金，都是主要的几种银合金。它们在软态条件下的硬度低(HV70—85)，货币银合金的塑性高，使它们最适于锤锻、弯曲和拉丝加工；在290℃退火进行硬化，使铜原子在富银相的晶界偏聚。较硬的800/1000合金，优先用于生产具有较高的划伤抗力的铸件。为了避免在加热到780℃以上温度时的局部熔化，瓷釉加工用970/1000成分合金。银手饰须用清漆或电镀铑膜防止腐蚀。

·p.549·

铂和钯合金在手饰、高质量手表壳体和弹簧方面，在采用作硬化剂的铜和钴合金化时，合金的最低精细度是850/1000。铱、钯和铑可作晶粒细化剂。大多数合金含95%Pt，其纯度标准为 PLAT950。特殊合金用作宝石壳体(Pt-Co/950)、手表壳体(Pt-W/950)和弹簧件(Pt-Ir/900)。

手饰焊料

单个链环、宝石镶嵌和空心器皿配件，都用特殊焊料合金焊接。焊料的克拉数、颜色和力学性，须与焊接件材料相当，但其熔化温度要足够低，以免熔化贵金属部件。所用软钎焊焊料和硬钎焊焊料合金，原则上须有相同或相类似的成分。为便于连贯地进行焊接操作，要用具有不同熔化温度范围的焊料合金(第一、第二及第三焊料)。

在相当低的温度下采用扩散焊接法是可行的。此法是一种扩散焊和低温焊的混合法。利用液体焊料的原理，是通过液体焊料与连接基体的等温反应，并在高温下凝固而焊接的。所形成的固体相具有较高的熔化温度。锡可作为纯金构件间接点的扩散焊接(参见9.5.2.2节，Humpston 等，1993)。

银器件

银器件包括各种实用和装饰器件。一般用的器件常分为平整器皿(餐具如汤匙、叉子和刀子)和空心器皿(杯、碗、水壶、咖啡锅等)。常用的银-铜合金是958(Britannia 银)、925(货币银合金)、835和800银精细度的 Ag-Cu 合金。

在旧式银器上的银品级标准是：

“10-lot”=625精细度；

“12-lot”=750精细度(“Berlin 银”，牌号：笏)；

“12 1/2-lot”=781.25精细度(“Frankfurt 银”，牌号：鹰)；

“13 1/2-lot”=834.75精细度(“Zürich 银”，牌号：Z)；

“14-lot”=875精细度；

“14-lot，4grain”=888精细度(“Venetian 银”)。

对于精加工的铸件和深拉伸要采用一些特殊技术，例如浮雕、打孔、车螺纹和蚀刻(“guillochising”)，对于复杂形状件，也可用失腊法制造。由于含银高的合金比较软，大多数餐具是用较硬基体材料镀银做成的。为此目的需要用的特殊镀银技术和镀液成分已有发展(Drost 和 Blass，1995)。

货币、纪念章和金条

尽管特殊高金和高银含量的货币，在某些国家仍然是标定和公布了的合法货币，但贵

金属货币在现款使用中，实际上已没有或仅有次要的意义了。像纪念章和金条主要是收藏和投资物品。含银钱币中的银含量已逐渐减少，而复银货币也已推出；这些货币的含银量范围变化很大。表9-49列出了某些老式及现在仍广泛发行的金基及银基货币。

·p. 550·

表9-49 典型的货币：贵金属类型(b)银币(a)(Renner,1990,2)

货币	国家	铸币期	精细度	克拉数	毛重 (g)	Au 含量
20(马克)	德国（王国）	1871—1915	900	21.6	7.964	7.168g
10（马克）	德国（王国）	1871—1915	900	21.6	3.982	3.584g
5(马克)	德国（王国）	1871—1915	900	21.6	1.991	1.792g
1(金币单位)	German（联邦）	up to 1871	986.1	23.7	3.490	3.441g
Krüegerrand[a]	Rep. South Africa	since 1967	916.6	22	33.931	1 oz[b]
Maple Leaf[a]	Canada	since 1979	999.9	24	31.103	1 oz[b]
American Eagle[a]	U.S.A.	since 1986	916.6	22	33.931	1 oz[b]
Britannia[a]	Great Britain	since 1987	916.6	22	33.931	1 oz[b]
Nugget[a]	Australia	since 1987	999.9	24	31.103	1 oz[b]
Tscherwonez	U.S.S.R.	since 1975	900	21.6	8.60	7.74g

(b)(Renner,1993,2)

国家	年		面值	精细度	单个货币的 Ag 量 (g)	发行货币的总 Ag 量 (t)
	发行	流通				
United States		ca. 1985	$1	900	24.05	
		ca. 1895	$1/2	900	11.25	
		ca. 1895	$1/4	900	5.62	
		ca. 1895	$1/5	900	4.50	
		ca. 1895	$1/10	900	2.25	
		ca. 1895	$1/20	900	1.13	
	1964		$1/2	900	11.25	
	1965		$1/2	400	4.60	
Switzerland		ca. 1895	sfr. 5	900	22.50	
		ca. 1895	sfr. 2	835	8.35	
		ca. 1895	sfr. 1	835	4.175	
		ca. 1895	sfr. 0.5	835	2.083	
		ca. 1895	sfr. 5	835	12.525	
Germany	1873		M 5	900	25	
	1873		M 2	900	10	
	1873		M 1	900	5	
	1873		M 0.5	900	2.5	
	1873		M 0.2	900	1.0	
		ca. 1880	M 5/2/1/0.5/0.2	900		6000
	1924		RM 5	500	10	
	1924		RM 2	500	5	
	1924		RM 1	500	2.5	
	1936		RM 5	900	12.5	2450
	1936		RM 2	625		500
	1951—1974		DM 5	625	7.00	1850
	1952—1979		纪念性货币 DM5	625	7.00	1100
	1972		奥林匹克赛 DM 10	625	9.6875	870

a. Also in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, and $\frac{1}{10}$ oz gold; b. 1 oz=28.35g。

·p. 551·

牙科材料

金在牙科中用作修补和假体件材料，可追溯到公元前500年。银、钯和铂都是当今牙科用合金的主要组分，可用作防腐剂(牙孔填料和镶嵌料)和替换材料(齿冠、搭桥、陶瓷混合物用的金属基底等)。不同等级的机械强度和熔化温度范围的牙科合金都可利用(Kempf和 Hausselt，1993)。

修补和替换材料，须耐蚀且足够耐磨、导热，硬化后没有或仅有很小的收缩性。除陶瓷和复合材料外，贵金属成了牙科材料的主要部分。

在防腐性牙科材料中，50%以上的牙孔填补物都是用银齐做的。它们是由 Ag-Cu-Sn 合金粉和水银的糊状混合物制成的。在室温下硬化时形成复合的银齐基体和金属基化合物。其典型的合金成分为40wt%Ag，32wt%Sn，30wt%Cu，2wt%Zn 和≈3wt%水银。用超声波致密化的特殊的金片预制品，可用于填充小的牙洞。

除了金合金外，在替换牙科材料中(齿冠和搭架)，银基和钯基合金也可应用。供给与陶瓷片连续的表面密封的合金(PFM 合金：瓷料熔合的金属合金)，认为可粘附于陶瓷上，因为其热膨胀系数，已调整到与陶瓷相适应。作替换牙科合金的贵金属合金组分的基本类型列于表9-50。

表9-50　牙科合金的基本组分

NM 基	最常用的合金化元素
牙冠和搭桥合金	
Au	Ag，Cu，Pt，Zn
Au-Ag	Pd，Cu，Zn，In
Ag-Pd	Cu，In，Au，Zn
瓷料与金属合金熔接	
Au	Pt，Pd，In，Sn
Au-Pd	Sn，In，Ga，Ag
Pd	Cu，Ga，Sn，In
Pd-Ag	Sn，In，Zn

牙科合金的最佳硬度范围是50－275HV。银、钯、铂、铜、锡、铟、锌和镓添加剂，会影响合金的硬度、熔化温度和与陶瓷的粘附性。添加铱和铑(以及含较少量的铼、钽、铁和钌)可用作细化金基合金的晶粒。钌和锗可用作钯基合金的晶粒细化剂。细晶粒组织可改变其力学性能，且由于可使偏析的影响减到最小，因而还能改善其耐蚀性。含金高的 Ag-Au-Cu 合金，通过沉淀硬化可得到强化。改变铜和银的含量可调整其硬度，这是由于改变 Au-Cu 和 Ag-Cu 沉淀相的量所致，使有可能按照所需性能来调整其硬度。

·p. 552·

Ag-Au-Cu 合金的熔化温度范围在≈800和1300℃之间。实际使用的上限温度值，受操作设备的熔化能力所限制。供给与陶瓷片表面密封用的合金，其固相线温度须高于1000℃，以便承受陶瓷混合料的烧结温度。用铂(最低6wt%)和钯合金化，能提高其硬度和熔化温度。陶瓷的粘着性可通过基体金属合金化，使在焊接过程中金属与陶瓷界面上形成氧化物来改善。合金的热膨胀系数须稍超过陶瓷的热膨胀系数，这样在冷却后的陶瓷面上会生成压应力，既能承受温度的反复变化、又有不形成裂纹的能力。为保持有足够的耐蚀性，每个独立相中的贵金属含量必须大于50%。

钯基合金(钯含量为≈60wt%－80wt%)含有作硬化剂的铜和镓，以及降低熔化温度

的锡。单相结构的合金，可得到最佳的耐蚀性，其成分范围为4－6wt%Cu，5－7wt%Ga 和6wt%Sn。含≈30wt%Ag 的 Pd－Ag 合金，添加锡、铟和锌，可固溶硬化或沉淀硬化，并降低其熔化温度范围。

补换牙齿用的合金可用铸造或粉末冶金法制造。采用低温焊接技术、微等离子体或激光焊接实现连接。低温焊接是最广泛应用的方法。焊料合金都用与牙科合金相同成分的合金。它们须有相当于基体材料的耐蚀性能和热膨胀性能。齿冠和搭桥用连接材料的熔化温度范围多在≈760－840℃内，都是添加了锡和锌的 Au-Ag-Cu 基的合金，可用气体焊炬进行熔焊。用于 PFM 合金的焊料是在陶瓷胶合薄片成形前用的，其熔化和软化温度范围须足够高，才能在最终烘烤时不致影响焊点的机械稳定性。这种焊料是以含少量钯和铂的 Au-Ag 系合金为基体的合金。颜色的光亮度受添加钯的影响，其熔化温度可通过添加锡、铟或锌来调节。

生物医药的应用

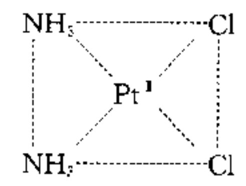
贵金属及其化合物在生物医药方面有很多用途。鉴于几乎所有的贵金属化合物都是高度有毒物，故它们的应用限于特殊疾病，且须多加小心，要用一些辅助药物予以处理。

银的化合物仅偶尔地在医药中应用，用来处理颠痫病及溃疡病。银的合成物常用于确诊咽喉病，因为这些复合物容易被粘膜吸收。硝酸银的局部侵蚀作用，用于破坏组织中的多余物，化合物磺胺嘧啶银(Ⅰ)，[AgSD＝2-磺胺基嘧啶银(Ⅰ)]，可阻止严重烧伤后细菌的形成，银线和银仿形器可作植入用。

金是用于化疗中的第一种金属。Paracelsus 是认定有机金化合物有治疗风湿性疾病和关节炎疗效的第一位科学家。不同的合成有机化合物，现仍用于处理风湿性关节炎。

·p. 553·

铂在医药管理中有许多重要的用途(Ridani，1991)。铂和 PGMs 的催化性能，在特殊药品包括病痛抑制剂、抗生素、气喘病内服药剂的合成，以及有机立体-对映异构物化合物的人工合成中，已开发应用。复杂的有机铑化合物，在生产治疗帕金森氏病的重要药品氨基酸“L-dopa”(多巴)中用作催化剂。立体-同分异构的二氯二氨(dichloro-diammino)Pt^{I}复杂的化合物(“cis-platinum”)Cis-[$PtCl_2(NH_3)_2$]，其结构为



[消旋体(racernate)是“Peyrone's 氯化物”(Peyrone，1845)]，是由 Werner(1890)第一次分离出来，由 Rosenberg 等人(1965，1969)确认是一种有力的抗癌添加剂。其抗肿瘤的效果。可解释为 Pt^{I} 在两个 N 原子上的化学键，而每个 N 原子隶属于 DNA(脱氧核糖核酸)双螺旋的二个分子菌株的核-基体；DNA 的四个核-基体之一的鸟尿环，易于与 Pt^{I} 复物相结合所致。

毒性较低的作注射剂用的下列产品(“Carboplatin”，“Paraplatin”)都在使用，新近开发的须作口试(orally)的改型药物，尚处在试验阶段。由于它们有优异的耐蚀性和导电率，Pt

及Pt-Ir合金在医疗器件中得到了广泛的应用，如作起搏器的电极、导管、标志带、导线、临时性和永久性植入物。铂铠装的辐射铱线，植入人体内能传送癌症治疗中控制的辐射剂量。铂可屏蔽透射性辐射线，使健康细胞免于辐射的损伤，而肿瘤则用暴露的铱来辐照。用细铂线制作的线圈，可用于脑神经的治疗，而传统的手术法是最困难的(Coombes，1993)。

贵金属在医学领域的另一应用是作针灸用的针，采用高克拉金或银合金制成。

9.5.2.2 构件和连接材料

电气工程

概况

贵金属是电工触头、接插件、导体、电阻器和熔断件的重要材料。电接触器用于闭合电路，以接通电流和重新断开的闭合电路。电触点材料在工作条件下必须是稳定的，且在大量开合循环中不会改变其性能。在低电压、低电流、低接触负荷下工作的开关触点，没有变暗层是最重要的。大电流用的触点需有抗热腐蚀、灭弧能力、低的熔焊倾向和低的材料迁移率。采用各种成分的材料，应用便复盖了高电流和低电流的工业领域。由于纯贵金属的强度低，且在机械和热负荷下易于发生熔焊，在大多数情况下，可用合金和贵金属基复合材料(Schroeder，1995)。

表9-51 含银触点复合材料

类别	成分 (at%)	硬度 (HV)	电导率 [m/(Ω·mm²)]
合金	AgNi(0.15)	100	58
	AgCu(3)	120	52
	↓		
	AgCu(20)	150	49
含有：			
金属	Ag-Ni(10)	90	54
	↓		
	Ag-Ni(40)	115	37
氧化物	Ag-CdO(10)	80	48
	↓		
	Ag-CdO(15)	115	45.5
	Ag-ZnO(88)	95	49
	Ag-SnO_2(8)	92	51
	Ag-SnO_2(12)	100	42
炭	Ag-C(2)	40	48
	Ag-C(5)	40	43.5
难熔金属化合物[a]	Ag-W(20)	240	26－28
	↓		
	Ag-W(80)	80	42
	Ag-WC(40)	130	24－30
	↓		
	Ag-WC(80)	470	—

a. 将液体银浸渗于钨骨架内制成的复合物。

·p.554·

开合(天关)触点

银、银合金和银基复合材料，是触点材料中用量最大的，特别在高电流技术中占有优势的材料，其典型成分列于表9-51。它们具有很宽范围的性能。这些性能关系到有特殊要求的设备，如合闸过程中的表面焊接，紧密接触的接触电阻；在断开过程中的电弧移动和电弧烧蚀。

细晶粒银用作电镀涂层，厚度在2－50μm之间，以降低接触电阻，并改进基体金属连接件的可焊性能。其硬度在60－160HV内，导电率为铸造金属导电率的50%　80%。Ag-Ni和Ag-Cu合金(细晶粒硬银级)焊在或镀复在工作电流达10A的DC和AC(直流和交流电)设备中的开关用铜合金基片上。它们具有较高的抗磨损能力，且易于用普通银焊料钎焊。

Ag-Ni复合材料可在低电压和电流低于25A范围工作的DC和AC设备中

应用。它们也能够钎焊，或在不需额外的电镀层时进行熔焊。

Ag-金属氧化物(CdO，SnO，ZnO)复合材料，在合闸过程中和带电位置断开时，具有优良的抗熔焊能力。它们用在50—5000A 范围内的 AC 开关上，特别是在电流大的合闸开关，例如低电压马达开关、功率电路断路器、自动机车的继电器。复合材料是将金属和氧化物粉末，经混合、压实、烧结、挤压而成，或用相应的银(Cd，Sn，Zn)合金在空气中于700—850℃温度下的内氧化法生产的。Ag-Sn 合金的内氧化，须用铟(1.5wt%—4wt%)预合金化，以破坏在氧化过程中形成能阻止氧向内扩散的致密的 SnO_2表面膜。不连续的单个触头片，是内氧化的 Ag-金属粉末压制成产品形状，并随后烧结而成的。

含2wt%—5wt%C 的银-石墨复合材料，是活动触点的主要材料。它们在短路电流下，具有高的抗接触熔焊的保护作用，其挤制棒具有与 Ag-Ni 复合材料相似的性能，炭在棒材轴向呈纤维状取向。触头片由棒的横向切取，炭纤维与触头表面相垂直。Ag-Mo，Ag-W 和 Ag-WC 复合材料，都用作很高温度下工作的动力开关。添加镍作润湿剂和结合剂。Ag-W 复合材料含高达60%以上的钨，系用烧结的多孔骨架，在液体银中浸渗而成。浸渗作用是通过毛细管作用实现的。

·p. 555·

由于金和铂系金属有较高的耐蚀性，主要用于通讯和信息设备中。在这些设备中即使存在很薄的氧化层，也能造成信息传递的中断或失效。对于功率低的用途，可用金基或铂基的触点合金，中等功率用的材料(长距离通讯或自动化设备)，是 Pd-Ag 和 Pd-Cu 基的触点合金。Pd-Cu40合金电阻率较低的有序结构，可通过热处理来得到。金的开-合性能，可用铂、银、镍或铜合金化改善。由于它们的催化性能在大气中有碳氢化合物存在时，铂、钯在触点表面易于形成有机聚合物类化合物，会破坏其接触性能(“褐色粉末效应”)。这些反应可用银、铱、钨或镍合金化降低。Pt-Ir(含10wt%—20wt%Ir)合金抗表面燃烧起火性特别稳定，而 Pt-W5和 Pt-Ni8.5合金，其抗火花烧蚀性很稳定。

不动触点

不动触点用于接扦件、火花塞、接线柱和插座。它们含有贵金属，其合金用作金属支撑物上的表面涂层。涂层采用轧制、压合、电镀(例如选择性电镀)进行包复。在电镀液中添加少量钴或镍，可提高金沉积层的硬度和抗磨损性。镍底层有利于形成致密无孔的薄金层。

滑动触点

滑动触点用于马达的集电器、转动开关、电刷、电位计阻抗线、换向器和滑环。由于它们是在电流下滑动，故承受着较大的磨损。普通用的材料是已包复的带材或条材(重叠、镶嵌、顶盖或类似形式)。Pd-Ag-Cu 三元和 Pd-Au-Ag-Pt 四元合金，以及用于最硬的抗磨 Pd-Co-W 和 Pd-Co-Cu 合金，都是包复材料。

熔断器

熔断器用于抗过流超载的保护线路。熔断元件是按照超载或短路时发生熔化和中断电流而设计的。根据不同的需求，使用了多种类型和结构的保险丝。应用范围包括从数伏到数十万伏电压及从2mA 到数千 A 额定电流。银是应用最多的贵金属，它能以不同的形

式被采用，或以纯金属或合金的形式(如含50wt%Cu的合金)，或以银层包复在铜面上，达到含银量相当于0.2wt%－20wt%范围。与软焊料涂层相结合的特殊结构，起着推迟或加速熔化的作用。最简单形式的熔断器，是由在一定长度内具有减小直径的线组成，它在超载时熔化。

·p.556·

导体和电阻材料

在铜或铝基体导流排上银用作导体材料。在中、高频率的交流电技术中，基于集肤效应，在铜导体上的1－5μm厚的银膜便是导电介质。其应用领域是UHF超高频电视和雷达技术、同轴电缆和宇航技术。利用金、钯和铑的薄涂层，可提供表面保护。

工作温度在>1200℃的电阻加热炉，是用铂丝做的加热器(可达1600℃)，或以Pt-Rh40带(达1700℃)或铑(达1800℃)带做的发热体装备的。这些炉子在空气中使用。铑和铱适作大气中加热使用的中、高频感应加热的基座。这种炉子可用在铱坩埚内感应熔化玻璃或陶瓷，铱坩埚则用抗氧化的铑涂层进行保护。Au-Cr2合金可作腐蚀环境中的电阻材料，其电阻温度系数(TCR)在－20和＋40℃之间是稳定的。金和钯基多元合金线，可作电位计的绕组。其比电阻值范围在15－150μΩ·cm，TCR值从10^{-4} C^{-1}扩展到了10^{-5}℃$^{-1}$。滑动触点可用Pd-Ag或Ag-Au-Cu合金制造。

电子工业的应用

概况

贵金属在作功能元件的电子器件和电路中得到了广泛应用：

·导体、电极、电阻或触头片；

·作电接插件和防腐蚀的表面复层；

·电气和机械连接器用的焊接和粘结材料的组分。

电子工业应用包括真空电子管、活性和惰性半导体仪器、电子电路、构件及其生产所需的材料。表9-52给出了贵金属在仪器、构件和材料中应用的概况。

高导电率的银主要用作导体和电极材料。大量银都用在氧化物-陶瓷基的器件中，如电极涂层、接触件的金属化和厚、薄膜混合电路中的导体材料。它是制造电子管、陶瓷和金属封装用的许多真空硬钎焊合金的组元。银添加于铅基和锡基软焊料中，可提高强度并改善焊料的润湿性、流动性，降低焊接过程中表面银的渗漏。

若表面必需无氧化物，金主要用于完善焊接、粘结和压力触点。部分原因由于金固有的价值高，故大多数是以薄层形式应用，主要是电镀沉积的薄膜。不同的电镀盐液成分，用来生产粘结用的高纯度金膜和接插件用的硬金膜(Christie和Cameron，1994)。金和Au-Si合金用于半导体晶体与引线框架、密封装置或混合电路基体接触面的连接(“模片连接”，“die-attach”)。连接半导体接触垫片与仪器内部引线的最普通方法，是用细的金线来“焊接”(“焊接线”)。含金的硬钎焊和软焊接合金，用于封装和组装构件的连接。特殊的密封装置(平整封装)，采用Au-Sn20合金的预制品与镀金的罩子进行气密性密封。

·p.558·

钯不论是纯的或与银结合的合金，在电容器电极的复层、银导体电路和厚膜电路的电

表 9-52 贵金属在电子工业中的应用概况

元素	应用形式					
	密实材料	双金属	表面涂层			
			电镀用的	溅射式蒸镀用的	涂胶，清漆	焊接
Ru			舌簧连接片	特殊管内阴极用 RuO	薄膜电路(混合电路电阻器涂胶)，传感器表面金属化涂胶	电子管用 Mo/Ru 高温焊料
Rh			滑动触头，可控硅用铜园片的涂层，压力触头上银涂层的表面硬化	银表面压力触头硬接触层，防腐		
Pd	晶体管，二极管用连接线	插入式触头	插入式触头	多层电容器	朗达探针，导体和厚膜电路用电极涂胶，多层电容器	电子管封装接点用 Ag-Cu-Pd 焊料
Ag	动力半导体仪器用压力触头片	压力触头和焊接基片	高频用印刷电路板(PCB)，系统载体，Mo 和 W 基片，引线框架	硅二极管上的接触表层，引线框架	厚膜电路导体涂胶，电位计，电容器，接触线圈，屏蔽，玻璃焊料	电子管，封装接点导线，半导体仪器用软焊料，模板—连接
Os	激光晶体用熔炼坩埚(YIG，YAG[a])					
Ir	激光晶体用熔炼坩埚(YIG，YAG[a])					
Pt	测试电阻器			测试电阻器薄膜传感器，扩散隔板，IC 技术	朗达探针，厚膜传感器	
Au	集成电路晶体管，二极管用焊接线	插入式触头	PCBs，插入式触头，可焊的和连接的面，开关，半导体仪器封装盒的防腐	薄膜混合电路，导电触头，连接面	厚膜混合电路，接触的可焊面积，模板—连接，IC 技术	模板—连接用特种焊料，封装盒焊接，和半导体动力仪器中接插件

a. YIG＝钇铁柘榴石，YAG＝钇铝柘榴石。

阻元件中，都是最重要的构件。钯在屏蔽层、触点座和银导体中的稳定化构件等方面得到了应用。钯已成为电阻器元件中最重要的基体元素。

铑用于滑动和压力触点中作为硬的、后置抗磨的、导电的表面涂层。高纯度(标准为99.99%，若材料与半导体晶体连接则为99.999%)和合金成分的高准确度是需要的。半导体上的欧姆触点、表面涂层和焊料合金，都需用相应的p型(正的)或n型(负的)元素掺杂(低的；定义为合金的)，以使接触电阻减至最小。p型合金用的普通合金化元素是镓或铟；n型合金用的元素是砷或锑。

仪器装置

真空管是由 Al_2O_3做的高真空室和真空密封的内部电极、以及与外部引线相连接的电和机械部件所组成。接点是用高纯度、低含炭量(<10ppm)、无气体和挥发组元的银焊料合金焊接的。在焊接前，陶瓷表面常用含 Mn-Mo 的浆料涂复进行合金化，然后再烘烤和电镀镍。含钛的活性银焊料合金，允许直接焊接而不用予先金属化。所有的焊接方法都是在保护性气氛中(Ar,N_2,H_2,N_2+H_2)或真空中进行的。

活性半导体器件包括半导体材料(硅、锗、砷化镓、陶质氧化物，如 $BaTiO_3$)。单晶半导体材料(晶片)用于集成电路(IC)、二极管、晶体管(三极)和功率管；多晶体和非晶半导体材料，是太阳能电池和氧化半导体器件的组成。金、银、铂、钯及钯和铂的硅化物的薄膜与钛、铬、钼的屏蔽层组合时，都可用作互连的导线和电极材料。氧化物半导体材料和惰性器件，如电容器、电阻器和电位计，都用银-金属化予制品进行电和机械上的连接，并接着进行烘烤。

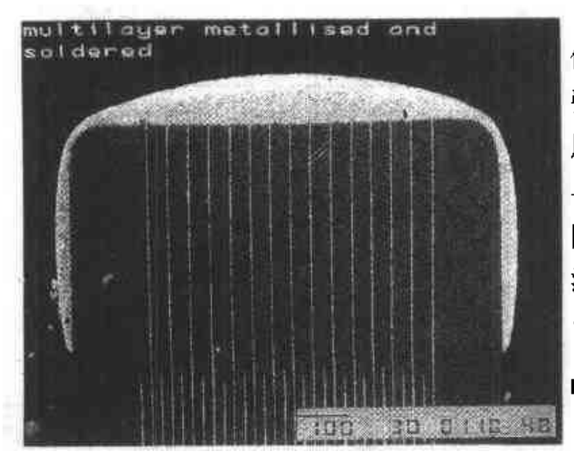


图9-37 多层电容器(横切面)(Demetron)

重要的惰性器件，是多层电容器和由铑化合物做的单片电阻器。多层电容器是由陶瓷与钯或 Ag—Pd 合金的电极材料交替分层叠装而成的。电路晶片的每一端用银涂层与各层接在端头(图9-37)。电容器产品是将陶瓷和导电浆料交替地分层叠合(润湿-润湿法)，卷在一起并在单个工序中烘烤而成。

·p. 559·

电路

电子电路是由有活性和惰性器件装配的层状导体系列和电阻线路所组成。除单晶集成电路外(IC)，主要类型是单层和多层系列的印刷电路(PCs)、厚膜和薄膜混合电路。

1－2μm 厚的纯金和纯银层，构成了 PC 板上的导体电路和模片-连接(“电路板上的晶片”)，或是用焊接线连接的触点线路。硬金涂层可用于接插件和滑动触点。非电沉积(化学还原)的薄钯涂层，构成裸露聚酰亚胺表面金属化的第一个环节，接着用化学和电镀法沉积较厚的铜层。作为在多层 PCs 中连接电路用插孔的镀层。

厚膜电路(图9-38)是在陶瓷基体上，用含不同成分的金、银、钯、铂或钌粉末与辅助的有机材料和特级玻璃粉末的厚膜浆料制造的。导体和电阻线路是丝网印刷、烘干和烘烤完

成的。

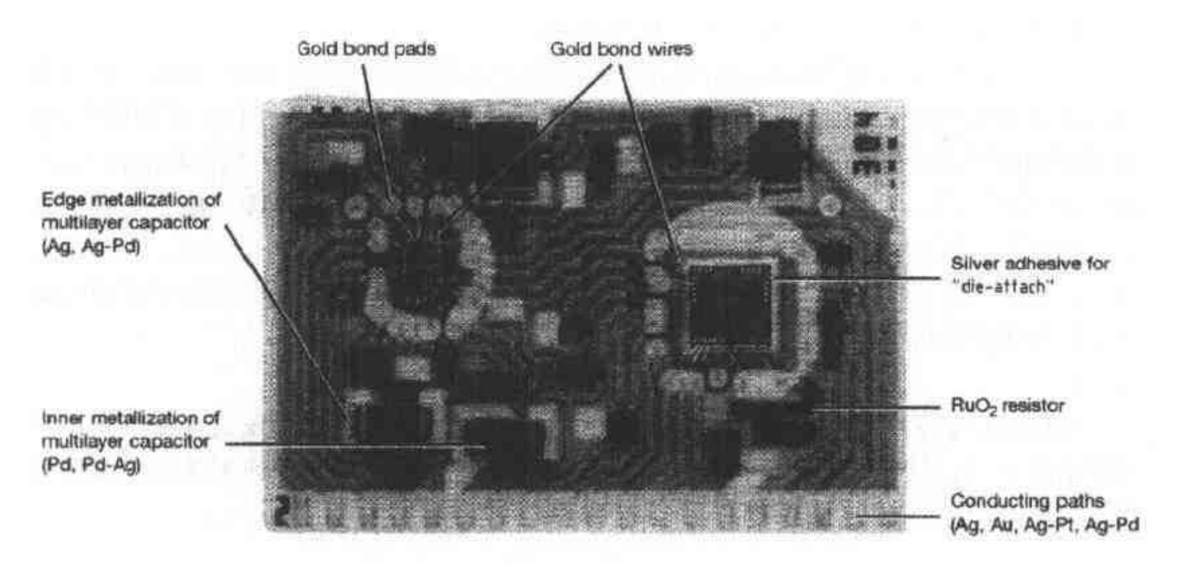


图9-38　厚膜电路(Dorbath,1991,2)

薄膜电路是为低功率应用而设计的。导体和电阻网路用溅射和蚀刻技术相结合制造，可得到具有高封装密度的很精细的结构。

·p. 560·

构件和材料

金和银在晶片焊接、组装、电和机械连接、机械衬体、防腐蚀方面，以表面膜和块状形式(引线框架、连接件基体、晶片载体、封装盒)得到广泛应用。用于仪器、电路、接扦件和表面膜的材料，是焊料合金、溅射靶、蒸发坯料、连接线材、厚膜涂料和电镀液。

银和金基二元、三元和四元焊料合金，都可用于半导体金属和陶瓷元件上机械和电的连接。焊接过程常是在连接工序中完成的。电子仪器用焊料的熔化温度范围很宽，从软钎料合金(铅、锡、或铟基合金的熔化温度是在≈159－400℃内)、特殊共晶金合金(在217－356℃内)，到熔化温度高于600℃的硬钎焊料 Ag-Cu，Ag-Cu-Pd，Au-Ni 合金。电子器件和密封装置生产中的焊接过程，主要是在无熔剂的保护性气氛中进行的。焊料以线材、箔材、焊料予制品(球粒、圆片等)或浆料形式应用。

电子器件的组装，是以热膨胀系数大不相同的(表9-53)材料连接的，因而可能产生相当大的机械应力，这些应力是在焊接过程中产生的热应力，或器件在使用中热循环所产生的热应力。金和锗、硅和锡组成的共晶合金，其熔点低、机械强度高、耐蚀性高，都是模片-连接、密封装置的气密性封装和焊接激光晶体所需的。Au-Sn 合金接点也是将镀锡引线焊接在金上形成的，金耳则置于带式自动焊接(TAB)生产用半导体晶体的表面上。Au-Si 合金使焊接点对热和机械应力具有最高的

表9-53　电子器件材料的热膨胀率

金属	热膨胀系数 ($\alpha\times10^{-6}K^{-1}$)
Si	2.3
Mo	4.9
W	4.2
Al_2O_3	5.5
Cu	14.09
Ag	17.04
Au	13.2
Pd	11.1
Pt	8.99
Pb	27.08
Sn	22.57

稳定性。Au-Ge12和 Au70-In12-Sn10合金，均可在400－500℃焊接。它们都用于封装盒组装中的钼衬底与铜或 Fe-Co-Ni 合金导体的焊接。

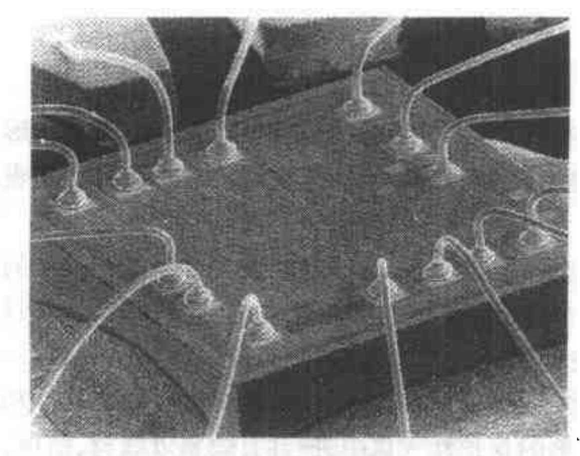
三元 Au-Ag-Ge，Ag-Cu-Sn 和 Ag-Cu-In 合金的焊接温度范围为400－650℃。采用包复法在适合的衬底上（如 Sn/Ag/Sn，In/Ag 或 Sn/Au/Cu/Au 叠合片）制成多层焊料，能在温度稍高于其中熔化温度最低组元的温度下，用液体扩散焊接法生产焊接制品（Bernstein 和 Bartholomew，1965）。三元 Sn-Sb10-Ag25合金有很宽的熔化温度范围和比普通软焊料高的抗拉强度，这是因为它含有熔化温度低的相和硬的金属化合物（Olsen 和 Berg，1979）。它可用于电子仪器如自动化电子装置中的模片连接。这些装置要求承受由温度循环引起的热应力和机械应力。

·p. 561·

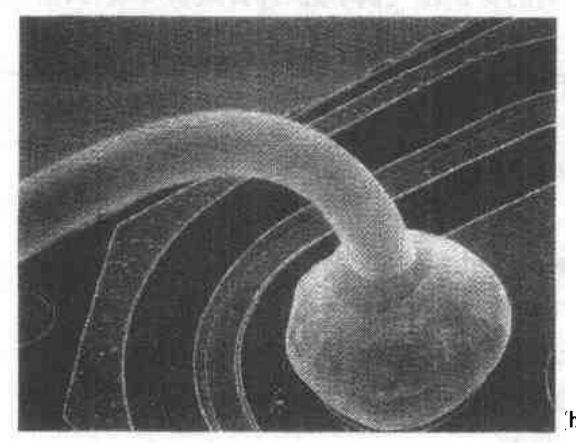
溅射靶和蒸发坯料用在半导体金属化和薄膜技术中。若溅射和蒸发是直接沉积在半导体材料上，则需采用高纯度的坯料。用直流(DC)和磁控溅射为单件或多件沉积复膜而设计的设备，已经开发出来。

压焊线

线压焊是连接半导体晶体与封装或衬底框架内部引线的最普通的方法（“内部引线压焊”）。约有80%线压焊连接是用金压焊线完成的，≈20%是铝质压焊线。也可少量的使用钯压焊线。世界范围内金压焊线的需求量估计为12tons 左右，相当于总数为≈10^{12}个压焊点。压焊是用一种特殊的焊接技术（“热压”和“热声”压焊）完成的，在连接焊点之间形成一接通回路。它是将线装入加热的细管内，使露出管端的线顶端熔化并变成一个小球状液滴，被压焊到半导体片上而形成焊点（“球形”压焊或“钉头”压焊，图9-39）。



(a)



(b)

图9-39　半导体晶片的球形压焊点(Demetron)

形成足够机械稳定性的线回路，需要屈服强度高和可控的抗拉强度、伸长率。按照 Hall-Petch 关系

$$\sigma_s = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (9\text{-}21)$$

式中，σ_s为屈服强度，σ_0和 K 均为常数，d 为平均晶粒直径。屈服强度随晶粒直径减小而增大。细晶粒结构可用合金化和再结晶的热处理得到。由于焊接过程中伴有应变和弯曲过程，在线轴和其垂直方向，线材具有最高的弹性值，可得到最佳的焊接性能。由于晶面在不同位向的力学性能各向异性，金

压焊线的弹性可能受到织构的影响。通过特殊的退火处理，可使拉伸中形成的以〈111〉为主的纤维织构，转变为线轴方向以〈100〉为主的纤维织构。若压焊线用在涂了铝的焊点上，则在热处理过程中必须特别注意，要防止形成脆性的 $AuAl_2$化合物。

·p. 562·

用 Au-Ti1合金做的金基压焊线，具有较高的强度和在高温下较高的机械稳定性。强化作用是用形变热处理，使 $TiAu_4$金属间化合物沉淀而产生的。额外的硬化是通过在空气中延长高温加热的时间得到的，这是由内氧化形成的细而弥散的氧化钛相弥散硬化的效果。通过在表面包复一纯金层，可使这种线材具有相当好的导电性和焊接特性(Humpston 和 Jacobson，1992)。

其它应用

金属化浆料和釉漆，可用于惰性器件、单层和多层电容器的电极和接触涂层，以及厚膜混合电路中导体和电阻涂层的生产(Dorbath，1991)。

混合电路生产用的厚膜浆料，一般用于丝网印刷，导电浆料是以 Ag，Ag-Pd，Ag-Pt，Pd，Pt 和 Au 为基的合金。电阻复层是用 RuO_2添加 PbO 和 Bi_2O_3制备的浆料印刷的。它们是将热稳定性高且电阻温度系数很小的复杂的钌化合物进行烘烤制成的。度量单位是所谓的面电阻率，规定为两对边间量得的平方面积的电阻。精确的电阻值，是用激光束在电阻涂层内切取小片来调节的("激光微调")(Starz，1995)。

传感器件

传感器件可将物理参数，例如温度、压力等转变成电信号，故可用于特殊测量和控制技术上。通过测量导电率确定温度的仪器是最重要的。广泛应用的贵金属传感器，是热电偶和电阻温度计。

热电偶产生的电动势(emf)，是由温度感生的电子，传递到两种不同金属相互连接的相界上形成的。Pt 和 Pt/Rh 合金最适合作高温用的热电偶，是由于它们的热稳定性和可得到的纯度决定的。标准的组合是：

1. "S"PtRh10-Pt，可达1600℃；
2. "R"PtRh13-Pt；
3. "B"PtRh30-PtRh6，可达1800℃；
4. IrRh40-Ir，可达2000℃。

(其中 S，R，B 相当于国际标准 IEC584)。

低温测量可用下列系列热电偶：

5. AuFe(0.03at%Fe)-CrNi 合金(4.2K 到273K)；
6. AuCo(2.11at%Co)-AuAg(0.37at%Ag)或 Cu(−240−0℃)；
7. AuFe(0.02at%Fe)-Cu(从−270℃到−230℃)。

这些系列的热电偶，由于添加了少量其它金属，难以重复生产精确成分的热电偶，故需单个地予以标定。

·p. 563·

严重腐蚀性气氛中用的热电偶有：

8. AuPd40-PdPt14Au，相当于 NiCr-Ni；

9. AuPd35-PtPd12.5，相当于 NiCr-Ni；

10. AuPd46-PtIr10，相当于 Fe-康铜。

表9-54给出了一些普通热电偶热电位差的毫伏数。图9-40示出了不同热电偶的应用温度范围。

表9-54 普通热电偶热电势的基本电位差值(DEGUSSA，1967)[a]

T_1(℃)	T_2(℃)	Pt-Rh10/Pt	Rt-Rh20/Pt-Rh5	Rh-Ir60	Pt-el[c]	Pd-or[d]
0	100	0.643	0.074	0.371	3.31	4.6
	500	4.221	1.447	2.562	20.20	27.9
	1000	9.570	4.921	5.495	41.65	59.6
T_1(K)	T_2(K)	Au-Co2.1/Cu[b]	Au-Fe0.02/Cu[b]			
4.2	10	0.044	0.093			
	20	0.173	0.208			
	40	0.590	0.423			

a. 以 mV 计；b. at%；c. Pt-el=铂元件，Pd83Pt14Au3/AuPd35；d. Pd-或=铂钯热电偶10/AuPd40。

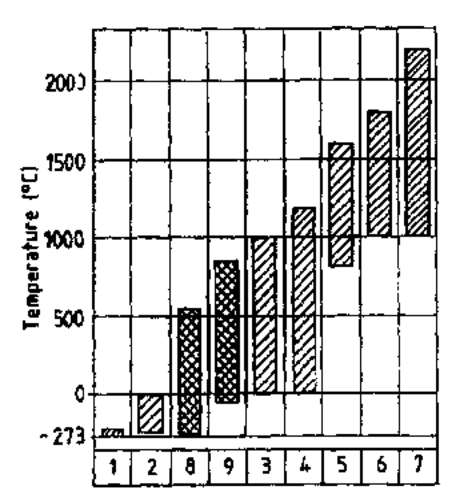


图9-40 各种热电偶的应用温度范围：1. Cu-Au-Fe0.02at%； 2. Cu-Au-Co2.1at%；3. Pallador I (Pt-Pd I)；4. Pallador I 和 Platinel；5. Pt-Rh10-Pt (DIN43710)；6. Pt-Rh18；7. Rh-Ir16-Ir；8. Pt-韧化玻璃－WTh(DIN43760)；9. Pt-陶瓷－WTh(DIN 43760) (Degussa，1967)

电阻温度计是以电阻率的温度关系为基础的。优先采用的贵金属是铂，高纯度条件下铂的电阻温度系数 $\alpha=3.927\times10^{-3}$K(DIN IEC751)。

温度灵敏的仪表，是用一定长度和横切面积的铂线，或陶瓷衬底上薄的铂涂层构成的。

线型温度计用于工业的温度测量，在特殊结构中用作标定单位。它们工作的电阻范围在≈25和100Ω之间，但只能用到≈600℃温度。此温度极限是很细的线的机械弱点造成的。它在较高温度时需有足够高的电阻值。铂电阻温度计所需的基本电阻值(即 R-T 关系所需的电阻值)，在国际标准中已作了规定(DIN IEC751)。对于温度低于≈20K 以下的温度测量，纯金属的 TCR 值与电阻绝对值相比显得太低。在这些温度下，含0.5at%Fe 的铑合金，或含1.15at%Mn 的金合金都可采用。它们的特殊性能是以 Kondo 效应为基础的(Kondo，1964)。小量的铁或锰，由于在很低温度时的磁性效应的影响，会使合金的 TCR 随温度降低而增大。因此，其 TCR 值又变成可以测出了。

·p.564·

薄膜型温度计是用薄膜技术制造的。厚度为1－2μm 的铂或铱沉积膜，溅射在扁平的陶瓷衬底表面上。沉积薄膜可用激光束切割或离子蚀刻法变成波纹状电阻线路，且可用同样的方法调整到所需的电阻值。软的金属表面，可用涂复一薄层玻璃陶瓷保护它。线路宽

度约20μm(图9-41)。铱复层和陶瓷衬底的热膨胀系数能较好地相互匹配,故特别适于温度低到－200℃的温度测量(Diehl 等,1991;Diehl,1995)。铂电阻器在厚膜技术中,也是用丝网印刷和焙烧法制造的。电子浆料含有90wt%Pt的粉末,并配有玻璃粉和乙基纤维素,导体宽约400μm。

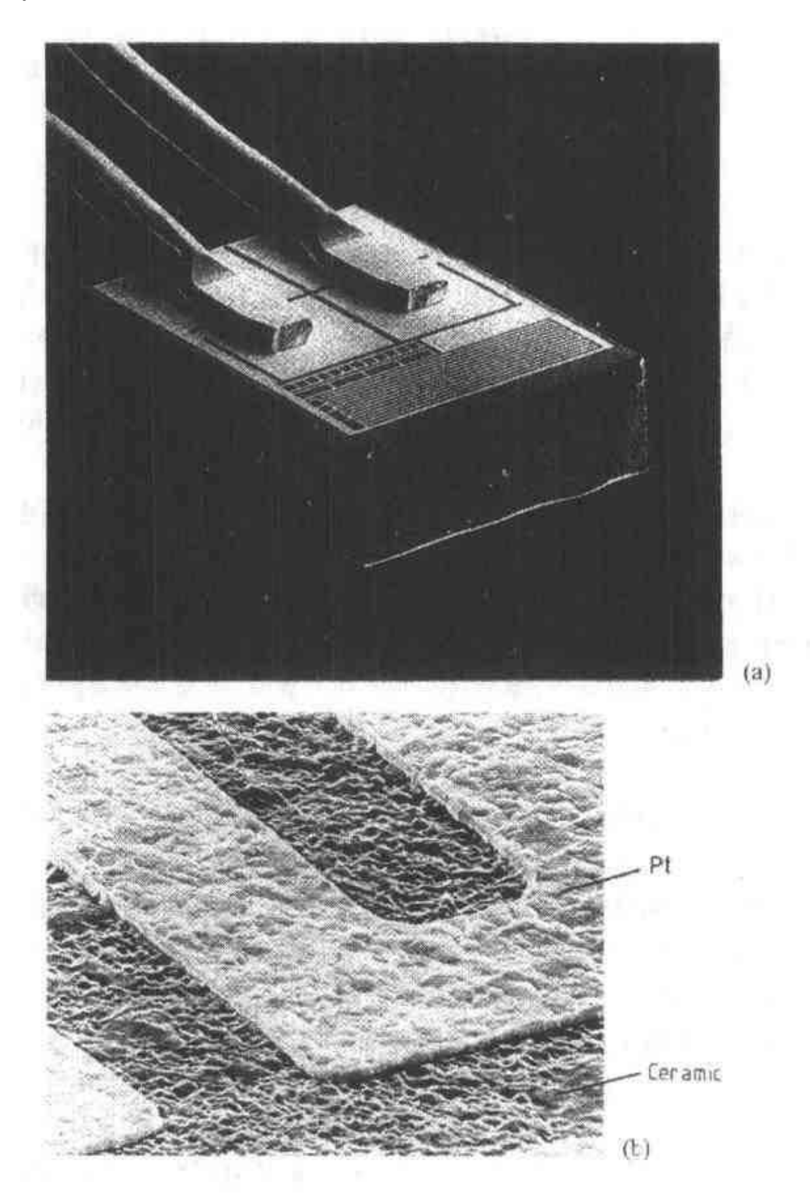


图9-41 (a) 铂复层电阻器元件(直径2×2.3mm)与焊接的连接线,复层电阻用激光切割法调节;(b)陶瓷衬底上铂复层电路的放大图像,电路宽≈15μm(Diehl 等,1991,2)

铂接触电极是由半导体材料[如 SnO_2、ZnO、压电陶瓷、NTC(负的温度系数)电阻器]或特殊陶瓷做的传感器构成的。它们可用来测定气体浓度、温度和气压。

测定氧的传感器("探针"),是将高导电率赋予固体电解质(如 ZrO_2),由于存在氧离子,故可与电子引起的正常导电率相比较。若这种导体用作两种气体空间之间的隔离器,并在它的两边装上铂电极,则在两个电极之间由于氧分压的差异,就会形成一个电动力

("Nernst emf")。这些探针可用以控制 Otto 燃气机中,与发动机的排气催化剂相连的燃料-空气混合物。

贵金属催化剂还可用在探测空气或爆炸性气体混合物内可燃性气体的传感器中。放热作用通常可用已知的薄膜分子筛(Pellistors)传感器探测,它是由铂线装入 Al_2O_3(直径为1.5mm)质的小球内组成的。Al_2O_3球为贵金属催化剂所饱和。当球内发生化学反应时,温度便会升高,因此通过铂线的电阻变化便可测定出来。在爆炸保护装置中,薄膜分子筛已得到了应用。

磁的储存

薄膜 Co-Pt 合金和薄膜 Co-Pt 多层材料,在磁和磁-光储存、记录装置中,用作硬盘上的磁性介质,能起着重要的作用。它们是在 Al-Ag 合金或玻璃做的衬底上,用电子束蒸发或溅射法沉积而成的,它具有磁各向异性结构。用写-读磁头将输入信号传入磁盘的磁性涂层内,便形成磁化的晶体结构。引线置于距磁盘表面有一窄小的距离处(100nm)。晶粒形态、晶粒尺寸、晶体取向和晶界结构,都会影响磁性和记录性能(Gau,1990)。

·p. 565·

在称为"纵向记录"的磁性涂层中,磁畴取向是平行于膜平面的。涂层由不同成分的 Co-Pt-Cr 合金(6wt%—12wt%Pt,17wt%—18wt%Cr)或 Co-Ni-Pt 和 Co-Pt 合金所组成,沉积在 Ni-P/Al 和 Cr 衬底上,矫顽力会受到衬底表面材料种类和结构的影响。它随铬底层的晶粒增大和 Ni-P 底层平面内的 c 轴取向增高而增大。为得到最佳的噪音衰减率,磁性晶粒在形貌上必须是不偶合的,通过减少晶间相互偶合,以减少磁束的空间范围(Mahvan 等,1990;yogi 等,1990)。

·p. 566·

在磁光仪器中,磁畴是垂直于膜平面取向的(垂直记录),使能得到高得多的信息储存密度。写和退磁过程是通过高功率激光束,将磁畴局部加热到高于居里温度,并用一外加偏转磁场以变更磁化方向实现的。读的过程是以较低功率的激光束加热,无需改变其磁化方向。利用极性 Kerr 效应读时,磁畴取向是不同的;其中反射激光束的极化平面,根据反射激光束的畴的磁化取向,可转向右边或转向左边(Carcia 和 Zeper,1990)。

磁-光仪器原是在稀土/过渡族金属合金基础上发展起来的(Tb-Fe-Co 或 Gd-Td-Co)。在较高的激光波长时,这些合金具有足够的效能,但 Kerr 旋转的效应,在波长从红外改变到蓝色时会减弱。Pt-Co 合金的多层复膜用交替溅射铂(1.5nm)和钴(0.3nm)的超薄膜制备;Co-Pt 合金薄膜(25nm 厚,45%—90%Pt)用电子束蒸发沉积,它们具有优良的性能(Gurney,1993;Weller 等,1992)。二元 Co-Pt 合金膜具有大的垂直磁性各向异性。且有强化的 Kerr 旋转效应和 Kerr 椭圆度,与 Tb-Fe-Co 甚至 Pt-Co 多层复膜相当。它们在450nm 波长时是可读的,具有100%的垂直剩磁和200kA/m 级的矫顽力。用于磁-光储存的 Co-Pt 涂层,与由稀土金属合金做的膜相反,可在敞开的大气中储存。它们可望是下一代储存器件中最有前景的磁性层状材料。

热反射镜

具有透光薄银膜的窗玻璃表面,是建筑物中防止由于辐射使能量衰减的一种有效措

施。在可见光和近红外线波长范围内，由于玻璃的高度透明性，玻璃窗户、玻璃门和玻璃前沿，都是最重要的热流经过区，包括进来的和出去的辐射。银能在可见光到红外线范围内反射光波。厚度在≈0.012μm 以下的银薄膜，对可见光(380－780nm)范围内光学波长是透明的，但在长的光波范围内则保持有高的反射率。沉积在建筑物窗玻璃上的薄的光学透明的银膜，可降低出去的热辐射引起的能量衰减。附加的薄而透明的无色氧化物涂层，作为非反射层并改善其粘着性、耐蚀性和机械稳定性。涂层的结构会影响到光学质量。银沉积膜必须有粘附性，且没有不连续的银岛状物或凸出物。这两者均可降低其反射能力，和因散射引起的透光性损失(Dachselt 等，1982；Gläser，1989)。

在特殊情况下金膜用于防太阳光的建筑玻璃上。

化学工业

耐蚀性、机械稳定性和良好的导热率，决定了贵金属在化学工业中用作材料的组分，例如，设备、仪器、坩埚的零件或构件，或作保护性表面涂层。

·p. 567·

银具有有利的力学性能和加工性能。它在碱液电镀锡法实验装置中，有着广泛的应用。银合金是须承受无机和有机酸腐蚀、且同时需有良好导热率的容器和储存器或其它类似装置的重要构件。这些构件是用块状材料制造的，或者用薄片包复法，或电镀法，得到厚度从≈50μm 到1mm 的表面层。用0.15wt%Ni 合金化的银合金，可阻止高温时的再结晶。涂复银的零件可用于容器、高压锅、管道、热交换器和装配件。固体块状银构件，用于强碱和盐酸溶液、水果汁中，球形银粉烧结的过滤器元件，用于压制水果的食品工业中。银和金圈或箔，用于氧压缩机密封和压力低于10^{-6}Torr($133\times10^{-6}N\cdot m^{-2}$)高真空设备的密封。

铂坩埚、盘子、蒸发皿和电镀电极，都是实验技术用的基本工具。当需要尺寸稳定时，则可用 Pt-Ir3，Pt-Au5和 Pt-Ir0.3合金制造。

在易于腐蚀的材料生产中，也可用铂层保护，即用滚镀、嵌压或电镀来涂复。用于腐蚀介质的多孔的铂、钯或银过滤器，是用球形粉末烧结而成的。在腐蚀性气氛中，压力范围在1－≈400atm($40MN\cdot m^{-2}$)内抗压损坏的隔膜，用银或金(耐热≈1200℃)、或铂或钯(耐热到1400℃)制造。用钯制造的分离氮和氢的扩散隔膜，能够生产高纯度的氢(>99.999%)。这对燃料电池中的半渗透性隔膜是特别重要的。温度低于1000℃时，氢的扩散可用表面涂复钯-黑粉末乳化剂来加速。

高温炉的电阻加热器(高达1500℃)，由铂或 Pt-Rh 合金制成。Pt-Ni，Pt-Rh 和 Pt-Ru 合金，可用作火花塞电极。在玻璃工业中，由于需要耐玻璃腐蚀和熔蚀，优先采用铂系金属作坩埚材料。高纯度光学玻璃，就是用纯铂坩埚熔制的。铂构件(扒渣器、浇注漏斗、热电偶保护套管、水平测量仪)可保证在玻璃容器长期自动生产中无操作问题。弥散硬化的铂，还可用作玻璃加工工艺设备的零件。在生产玻璃纤维和玻璃毛绒中，喷丝头是用 Pt-Rh 合金制造的；岩石毛绒和炉渣毛绒，都是用铂质离心器的离心喷纺法生产的。

纺织纤维(人造纤维、聚丙烯纤维)用的喷纺器，是用 Pt-Au 和 Pt-Rh 合金做的(图9-42)。Pt-Rh 合金管用作熔化玻璃生产中高温热电偶的保护套。石英玻纤用铱喷丝头拉制。镀铂的镍、钼、铁线，或镀金的 Fe-Ni 合金线，可用作真空密封玻璃管的引线。铂和铱是光学和激光技术用高纯单晶生产坩埚必不可少的材料(表9-55)(Benner 等，1991，7)。

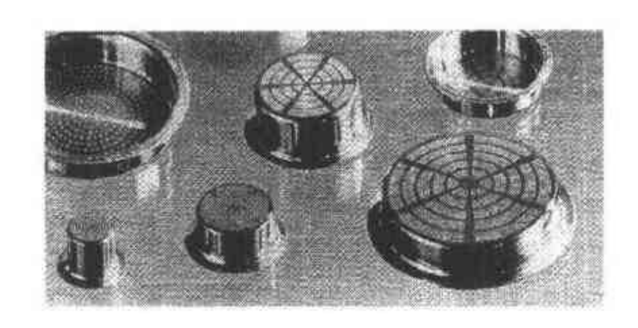


图9-42　人造纤维用 Pt-Rh 喷丝头(Degussa)

·p. 568·

9.5.2.3　物理和化学的综合作用

催化作用

概论：

贵金属的催化作用，是最重要的工业应用领域之一。除金以外，贵金属在许多有机和无机化学生产过程的氧化和氢化反应中，是高度有效的和选择性的催化剂。通过降低激活能，催化剂可加速化学反应过程。降低激活能还意味着在任何预定的反应速度下，反应过程可以在较低温度下进行。催化剂参与反应过程，但反应终止后又恢复它的本来状态。反应平衡状态不受影响(Dstwald，1894)。

异质催化作用采用固体催化剂来完成。催化剂是以整体材料(即线材或线网)，或以适当载体的表面涂层形式提供的("有衬底的催化剂")。反应发生在表面上。均质催化作用常用复杂的金属-有机化合物，反应物和催化剂二者均处于液体状态，首先是在有机溶液中完成。

·p. 569·

表9-55　NM 的装置、构件和坩埚：(a)制造单晶的坩埚(Benner，1991)；(b)一般装置(Dübler，1995)

单晶材料	制造方法	用途	NM
(a)			
铁氧体	B[a]	磁头	Pt，Pt-Rh
Al_2O_3	Cz[b]	衬底 混合 IC 支承物，手饰	Ir
$Cd_3Ga_5O_5$ ("GGG") (Gd-Ga-柘榴石)	Cz[b]	储存器 衬底，手饰	Ir
$LiTaO_3$	Cz[b]	面弹性波形元件	Ir，Pt-Rh
$LiNbO_3$	Cz[b]	面弹性波形元件	Pt

(b)

用途	构件	NM
铁氧体和材料溶解或熔炼	坩埚	Pt，PtAu5，PtRh10
X 射线分析	碗	PtAu5
烧成灰	坩埚，餐具	Pt，PtIr3 AuPt10 AuPd20
蒸发 干燥	碗	Pt，PtIr3
电分析	电极	Pt
重力测量	网状电极	PtIr10
气体色谱片	小管，插管	PtIr25
粘度测量	坩埚，搅拌器	PtRh(10—20) PtAu5
过滤作用	多孔盘	Ag，Pt

a. Bridgman 法；b. Czochralski 法。

异质催化作用

在异质催化过程中，反应在催化剂表面上的"活性中心"进行。主要的反应步骤为：

·至少有一种反应物吸附；

·吸附物反应形成一种中间产物；

·中间产物与另一反应物反应形成最终产品；

·去吸附。

固体催化剂表面上的反应物分子的临时结合，会改变吸附原子间的作用力，且改变后继反应所需的能量。电子由催化剂表面转移到吸附的分子上，所能产生的键合将会削弱它

们的分子键的强度，并加速它们的分解。催化剂的特殊催化行为，与其电子结构、原子尺寸和表面结构有关。对反应物的吸附和反应产物的退吸附能力的必要条件，是以吸附物和催化剂表面有适合的键合强度所给定(Tamara 和 Naito，1991；Yates，1992)。不管是分子还是离解状态的分子都可被吸附。因为由表面诱发的反应，故高的比表面积(常在100－1000m^2/g 间)对得到较高的收得率和反应速率都是有利的。高度弥散的贵金属涂层，是由贵金属盐的热分解，或化学还原而沉淀在催化剂衬底上面成的("铂黑"，"钯黑")。当活性表面为形成的强键原子或分子所占据时，催化作用会变成去活化状态(中毒状态)。PGM 催化剂的最危险的接触毒物，是硫、磷、一氧化碳、氰化氢、铅和水银。

氧、氢、氮、一氧化碳、二氧化碳气体分子的吸附热，随周期表每个周期中元素原子序数的增大而降低，其中第8族元素的吸附热处于中等值。在双原子分子($CO>N_2>NO$)的键合强度基础上，离解吸附出现在有相应离解力的元素上。f.c.c.晶体不同晶面上的吸附热，随晶面原子密度的降低即按{111}>{100}>{110}顺序而增大。在催化剂的晶格尺寸和吸附分子的尺寸之间也存在相应的关系。C=C 双键合的氢化作用所需的催化活度，按 Rh>Pd>Pt 顺序降低。

关键的步骤是表面上氢分子成为原子的离解。铑的晶格常数最接近于乙烷分子的甲基族之间的氢原子的距离(Schuit 和 Van Reijen，1958，Boudart，1977)。对结构敏感的催化活度，PGMs 的有效率的顺序范围，对不同的反应类型是不同的，例如，

1) 对石腊的氧化反应(甲烷，等等)：

$Pd>Pt>Co_3O_4>PbO$；

2) 对 CO 与氢的甲基化：

CH_4的合成活度：

Ru>Rh>Pd>Pt>Ir；

CO 的离解能力：

Ru>Rh>Pt>Pd；

3) 对石蜡的合成反应[Fischer-Tropsch(Vannice，1975，1977)]按下式进行：

$$nCO+2nH_2 \rightarrow nH_2O+nCH_2 \qquad (9\text{-}22)$$

·p. 570·

且有

Ru>[>Fe>Ni>Co]>Rh>Pd>Pt>Ir；

4) 对用 CO 还原 NO 的反应：

Pt>Pd>Rh>Ru；

5) 对用 H_2还原 NO 的反应：

Ru>Rh>Pt>Pd

(Obuchi 等，1982，1983)。

可用合金化改善催化反应的选择性和催化剂的长期稳定性。在重组的反应过程中，与纯铂催化剂相比，Pt/Re 的催化效率和温度稳定性都有了改善(Pollitzer，1972；Burch，1978)。在重组的反应过程中，铱也可作促进剂。催化选择性的改进例子已列于表9-56中。

表9-56　用合金化改良催化的活度(Benner,1992)

基体金属	添加金属	反应	添加剂的作用
Pt	5－20% Rh	氨氧化	增加NO收得率降低Pt损耗
Pt	Ge,Sn,In,Ga	烷烃的脱水和加氢裂化	减少沉积物延长催化剂寿命
Pt	Sn+Re	脱氢环化和烷烃的芳香化	增大催化剂活性和稳定性
Pt	Pb,Cu	脱氢环化和烷烃的芳香化	有效的芳香化作用
Pt,Pd,Ir	Au	烷烃的氧化脱氢作用	较好的选择性
		n-丁烯到丁二烯	
		甲醇到甲醛	
Ru,Os	Cu(Ag)	的重组	对同分异构化相对较少氢化
Ir	Au(Ag,Cu)	石蜡和环烷烃的液压成形	在500℃以上香料收得率高
Pd	Sn,Zn,Pb	炔烃到烷烃的选择性氢化	
Pd	Ni,Rh,Ag	烷烃去氢化和脱氢环化	防止焦化

在生成制造尼龙原料的羟胺的催化反应中，

$$2NO + 3H_2 \rightarrow 2NH_2OH \tag{9-23}$$

用Pt/C作催化剂会生成不需要的付产品硫酸铵，采用含汞或银盐的催化剂，使其"部分中毒"可抑制这种付产品生成。添加卤素可防止铂粉末的结块，使含炭物质对催化剂表面的吸附减至最少，且参与铂在再生过程中的弥散化(Benner,1991,3)。

·p. 571·

对于有机化合物的氧化过程，金和银是一种优异的催化剂。它以线网状或沉积在Al_2O_3或沉积在硅酸盐载体上的形式应用。技术上重要的生产方法是乙烯氧化物的生产(Lefort,1931)

$$H_2C{=}CH_2 + O^-{-}O_{(\text{surface})} \rightarrow H_2C{-}CH_2\,(\text{epoxide, bridging }O) + O^-_{(\text{surface})} \tag{9-24}$$

和从甲醇到甲醛的催化退氢反应。这种催化反应应该是临时吸附的乙烯和氧分子间继续进行的一种表面反应(Campbell,1994)。

铂族金属在氢化和氧化反应中(如在石油化学的重复使用过程中、由NH_3氧化成NO、碳氢化合物的氢化作用，等等)，具有显著的催化作用。PGM催化剂也可以线网形式(图9-43)，或以陶瓷支撑物上的金属-黑表面涂层的形式应用(图9-44)。贵金属是由它们的氯化物或硝酸溶液中沉积在支撑物即炭、Al_2O_3、硅石冻胶、硅酸铝(沸石)或$CaCO_3$上面

应用的。支撑材料可以是粉末或粒子状态；贵金属的浓度在0.5%—5%内变化。

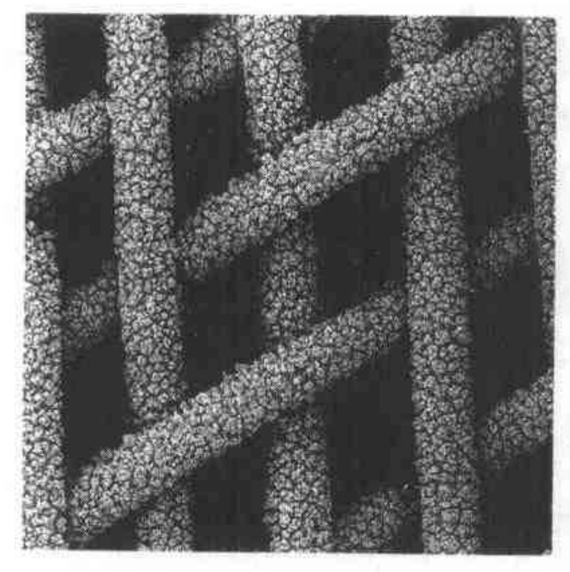


图9-43 Pt-Rh线网催化剂(Degussa)

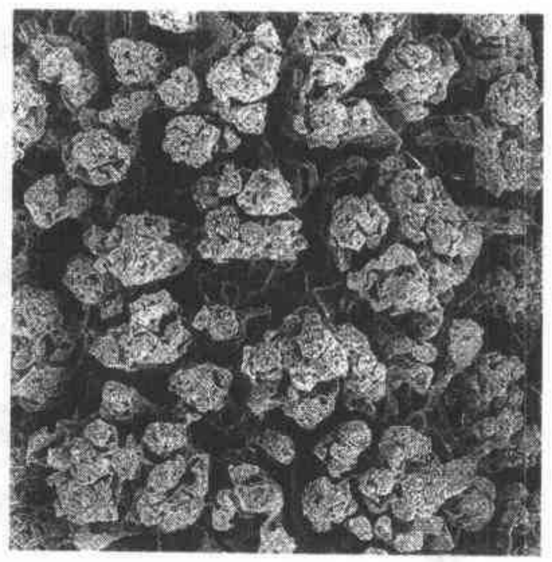


图9-44 铂的催化剂涂层(Degussa)

在化学工业中铂催化剂的最大用户是石油精炼，特别是在大气压力下由原油蒸馏出高沸点部分的重整反应中。其主要产品是具有良好抗震性能的汽油。所用的催化剂是Pt-Al_2O_3、Pt-Ir和Pt-Re。另外的应用是在氢化精炼和氢化裂解过程中。制药工业使用活性炭衬底和钯、铑和铂的综合作用，对氢化过程更为可取。

固体金属催化剂的典型例子，是60μm的Pt-Rh10丝的细目网筛，用于氨的大量氧化成硝酸的催化(Ostwald和Brauer，1931；Sperner和Hohmann，1976)，和氰化氢的生产(Andrussow，1935/55)。现代(BMA[German abbreviation for Blausäure aus Methan和Ammoniak])方法(Endter，1958)是用内壁涂有铂膜的Al_2O_3管。钯-黑涂层用作由空气和氢生产过氧化氢的催化剂。

·p.572·

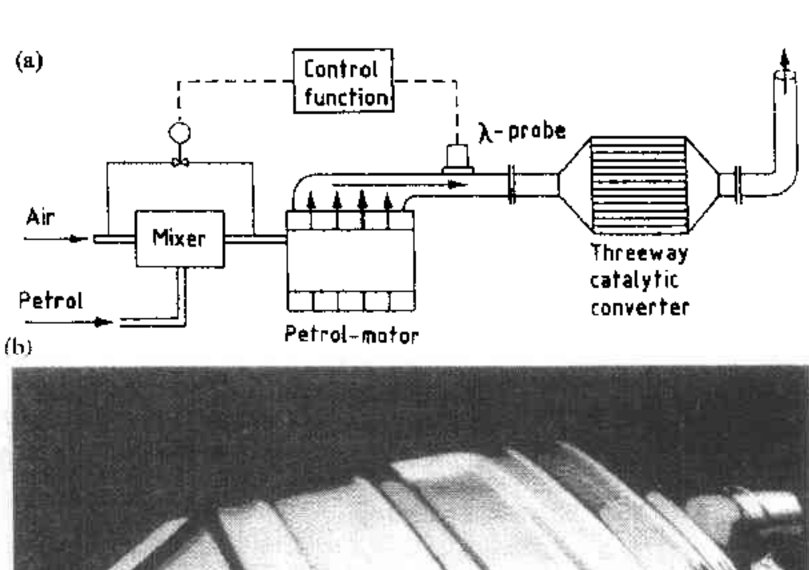
·p.573·

表9-57给出了用贵金属作催化剂完成的最重要的化学过程概况。汽车排放废气用的催化剂占了铂(44%)和铑(83%)总需求量的最大部分，它们通过催化激化还原和氧化反应，降低和排除了废气流中的废物和特殊的污染成分。对燃气机和柴油发动机，已开发出了各种类型的催化剂。在燃气发动机中，CO和碳氢化合物(CHx)被氧化成CO_2气和水，氧化氮(NOx)则还原成N_2气。柴油发动机排出的废气，用催化氧化可清除炭粒和附着的液体微粒(Taylor，1993)。

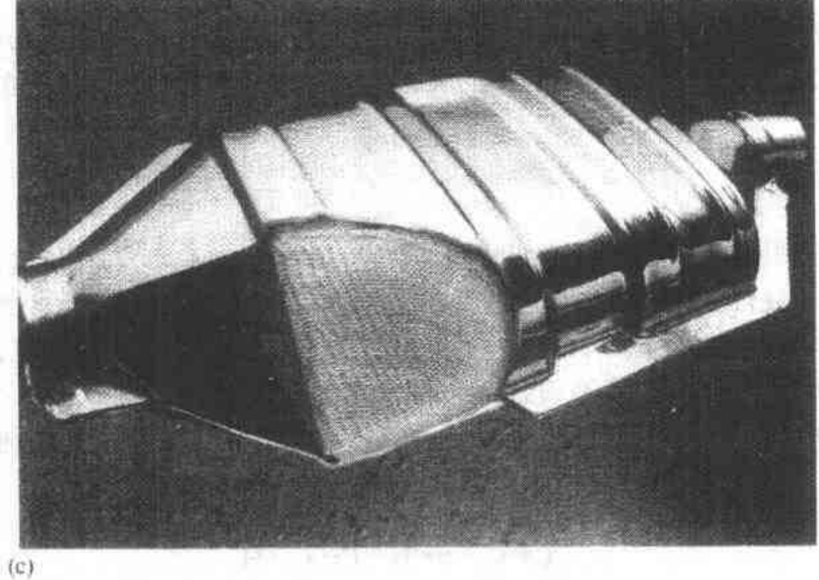
燃气发动机用的三通式催化剂含有一种活化剂，它是由Pt、20wt%Rh和Pd以不同比例混合物制成的高度弥散的金属涂层。金属涂层是沉积在由堇青石制成的蜂窝结构陶瓷(单片式)支撑上(图9-45)。单片衬底用掺有二氧化铈的Al_2O_3"修补基面涂层"("Washcoat")涂复，它在烘烤中可形成具有高比面积的多孔结构。用铂和钯激活CHx的氧化。用铑激活使NOx还原成N_2气。其反应是在连续的步骤中进行的。当CO和NO接触催化剂表面时，在不同的地方两者被吸附。N-O键因吸附在铑表面上面被削弱，以致可以

表9-57 化学工业用的催化方法(DEGUSSA,1967,Prescher,1995)

反应	NM 催化剂		
	粉末	化合物	衬底
(a)NM 催化剂的氧化和其它反应			
甲醇→甲醛	Ag	—	—
乙烯→乙烯氧化物	—	—	Ag/Al_2O_3
乙烯→乙醛	—	$PdCl_1$ 溶解	—
胺→腈	Ag	—	—
有机化合物的完全氧化	—	—	Pd/Al_2O_3
二硫化物到硫氧化物 醇到醛,酮 烯,氧化裂解	— — —	RuO_4 in CCl_4	—
有机化合物的合成和或分解			
$CO+H_2$到甲烷	—	—	Ru/Al_2O_3
到石蜡烃	—	RuO_2	$Ru+K_2CO_3$
CO 和 H_2加到			
烯烃产生醇	—	RhO_3	—
烯烃产生酮	—	$RhCl_3$	—
烯烃产生脂	—	Rh 氧化物	—
硅烷到烯烃的掺杂 甲酸的裂解 甲醛的裂解	Ru,Os	— Ru 氧化物 OsO_4	Pt/C Al_2O_3 Pt/石棉 $Pd/BaSO_4$
无机催化作用			
$H_2O_2 \rightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2$ NO→羟胺	Ru,Pd	— —	—, Pt, PtAu5, PtIrl, Rh /C
$NH_3 \rightarrow NO$	PtRh10		
b) NM 催化剂的还原和同分异构化作用			
H_2加于乙炔和同族化合物	Rh,Pd,Pt	—	Rh,Pd; Ag/Pd70/30 /Al_2O_3 Pd and $Pt/BaSO_4$
乙烯和同族化合物	—	—	Ru/C
芳香族碳氢化物	—	—	$RhAl_2O_3$
芳香族化合物,			
芳香环的氢化作用	—	RuO_2	Rh/Al_2O_3
杂环,芳香环的氢化作用	—	—	Rh/Al_2O_3
原油的重整			
脱水(裂解)成芳香族 同分异构化/环化	—	—	Pd, Pt, PtIr /Al_2O_3
裂解成烷烃	—	—	Ru/SiO_2
还原			
酮还原成醇	—	—	Ru, Pd, Pt /C
羧酸还原成醇	—	RuO_2	Ru/C
氮化合物还原成胺	—	PtO_2	Rh, Pd, Pt /C
二硫化物还原成硫醇	—	RuO_2	—
硫醇还原成醇$+H_2S$	—	RuO_2	—



(b)



(c)

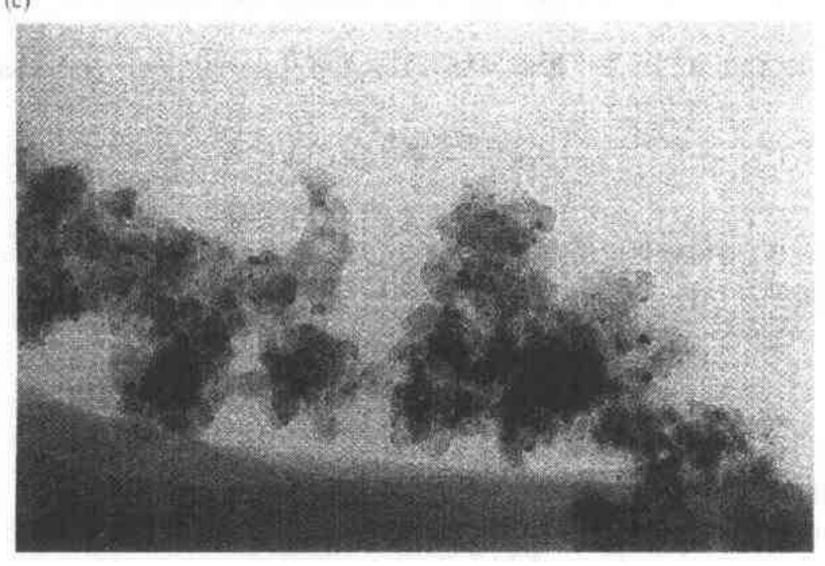


图9-45 三通式催化转换器；(a)结构示意图(Prescher,1995)；(b)切去一角的视图(Johnson Matthey,1992)；(c)Pt/Rh 催化剂沉积在修复基面涂层上的表面层(Prescher,1995)

分解。氮原子留在原吸附处，而离解的氧原子便与吸附的 CO 分子化合成 CO_2 并去吸附。在第二个步骤中，另一个吸附的氮原子与前面的一个氮原子结合成 N_2 分子并去吸附(Friend，1993；Cho，1994；Madix，1986)。

在空气与燃料之比为14.7∶1时，反应具有最佳的效率。用两个铑传感器测量和保持此比例，一个传感器装在进气管的入口处，作监控进入燃烧室的空气-燃料混合物中空气的比例；第二个传感器做成称为毫升探针的尖头，插入催化剂前面的排放气流中，以测量废气中的含氧量。每个催化转换器，含有不同比例的 Pt/Rh 或 Pt/Pd/Rh≈2g 的 PGM 混合物。

·p. 574·

·p. 575·

同一类型的三通式催化剂和毫升探针一起，也可用于热电站。柴油发动机的炭粒子，通过由排放废气流加热的铂和钯涂层的陶瓷过滤器，便可使除去的炭粒子在表面上沉积并被烧掉。

均质催化作用

在均质催化过程中，催化剂和反应物处在相同的(液体)相中，与异质催化相比，均质催化剂显示出高得多的选择性，能在较缓和的反应条件下进行工作，并有较高的效率。

均质催化用于生产清洗剂、塑料和制药用的软化剂的有机化工的许多工艺过程中。复杂的 $[RhCl(pph_3)_3]$ 型铑化合物(此处 pph_3 是三苯基磷酸盐)及“Wilkinson's 催化剂”(Osborne 等，1965；Coffey，1966)，特别适合于作氢化和加氢甲酸化反应的均质催化反应。典型的反应类型包括氢化反应

$$\mathrm{>C{=}C<} \xrightarrow{H_2} \mathrm{H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H} \tag{9-25}$$

对于由烯烃、一氧化碳和氢生产醛的大量的加氢甲酸化(“氧化”法，“oxo”-Process)反应

$$\mathrm{>C{=}C<} \xrightarrow{CO/H_2} \mathrm{H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}C(H){=}O} \tag{9-26}$$

和入造橡胶合成、硅树脂化学的生产。

由醇合成醋酸(Monsanto 法)

$$\mathrm{CH_3OH + CO \rightarrow H_3C{-}C({=}O)OH} \tag{9-27}$$

是在有可溶性铑催化剂时进行的。

用 $PdCl_2$ 或 H_2PdCl_4 合成乙醛的 Wacker 法为(Smith，1975)：

$$\mathrm{H_2C{=}CH_2} + 1/2O_2 \longrightarrow \mathrm{H_3C{-}C(H){=}O} \tag{9-28}$$

表9-58列出了均质催化反应中的某些贵重金属化合物催化剂的例子。均质催化作用

对于复杂对映异构纯有机化合物的合成特别重要。手性的贵金属化合物会影响立体-特殊化合物的合成。最重要的催化剂是以铑为基础的。这对作为重要药品的对映异构纯化合物的合成有特殊的意义。

·p. 576·

表9-58　均质催化剂用的 PGM 化合物

(Prescher,1995)

$[RhCl(Pph3)_3]$[a]
$[RhH(CO)(Pph_3)_3]$[a]
$[Rh(Nbd)(Dppb)^+BF_4^-]$[c,d]
$[RuCl_2(Pph_3)_3]$[a]
$[IrCl(CO)(Pph_3)_3]$[a]
$[Ir(Cod)(py)P(C_6H_{11})_3]^+PF_6^-$[b,e]

a. Ph＝苯基;b. py＝吡啶;c. Nbd＝双环庚烷二烯;d. Dppb＝1,4-联苯磷化氢丁烷;e. Cod＝1,5-环辛二烯。

铂金属在光驱动电子迁移使水的光致离解中,是很有效的催化剂。有三种不同的反应类型尚在开发中(Mills,1991):

1. 均质反应型,采用钌、铑或锌的复杂的金属有机化合物作光敏激活剂,以促进适合的电子媒体之间的电子迁移,如电子受体和电子赠体之间的迁移。此范围内的化合物是聚氮苯基 Ru^1 的复杂类型:$[Ru(bipy)_3]^{2+}$,它可作为电子受体,又可作为电子赠体。若电子是由可见光激发的,在适合的催化剂存在时,化合物便具有分解水的足够的还原势能(Watkins,1978)。氢的离析系统用胶体铂悬浮物作催化剂。用20－30at%Au 合金化,可得到更高的效率(Harriman,1991)。

氢的光致生产,也采用装进特殊渗透膜(固体聚合物电解质隔膜＝SPE 系统)的试剂完成反应。催化剂组分是涂有铂的 TiO_2微粒,电活性化合物是多吡咯和叶绿素(Khare 等,1994)。

2. 用能量比电子能量带隙更高的光,在无机半导体辐照基础上,无机半导体中光致电荷分离得以实现。辐照引起形成电子/空穴对,其中的电子驻留在导带中,而正空穴则保留在价带内。这些电子和空穴都能分别迁移到半导体表面,在 PGM 族催化剂作用下形成氢和氧。最佳的高度有效的半导体材料,具有≈2.2eV 的带隙。最有价值的结果已用掺入1wt%RuO_2使其稳定化(Harriman,1983)的 CdS(带隙2.4eV)和涂有薄铂层的具有较低带隙的半导体晶体(硅)达到了(Maier 和 Bilger,1994)。

表9-59　燃料电池类型(Johnson Matthey,1993)

类型	电解质	工作温度(℃)
碱性燃料电池(AFC)	KOH	50—90
质子交换膜或聚合物电解质膜(PEM)	聚合物	50—125
磷酸燃料电池(PAFC)	H_3PO_4	190—210
熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)	Li_2CO_3/K_2CO_3共晶熔体	630—650
固体氧化物燃料电池(SOFC)	加有钇的ZrO_2	900—1000

电化学

燃料电池通过氢的催化性氧化,可将化学能直接转变成电能。它们是电池型装置,由两个复杂的带催化剂的电极构成,其间由离子导电的电解质分开(图9-46)。氢在阳极上被氧化,在阴极上被还原,产生电流和一些反应热。燃料电池技术对保护自然资源,可作出相当大的贡献;在能量转换过程中,能以比普通动力发电厂高得多的电效率进行运转(高达60%)。已开发了几种不同类型的燃料电池,用不同的电解质在不同的温度下进行运转。贵金属催化剂用于200℃以下工作的装置(表9-59)。

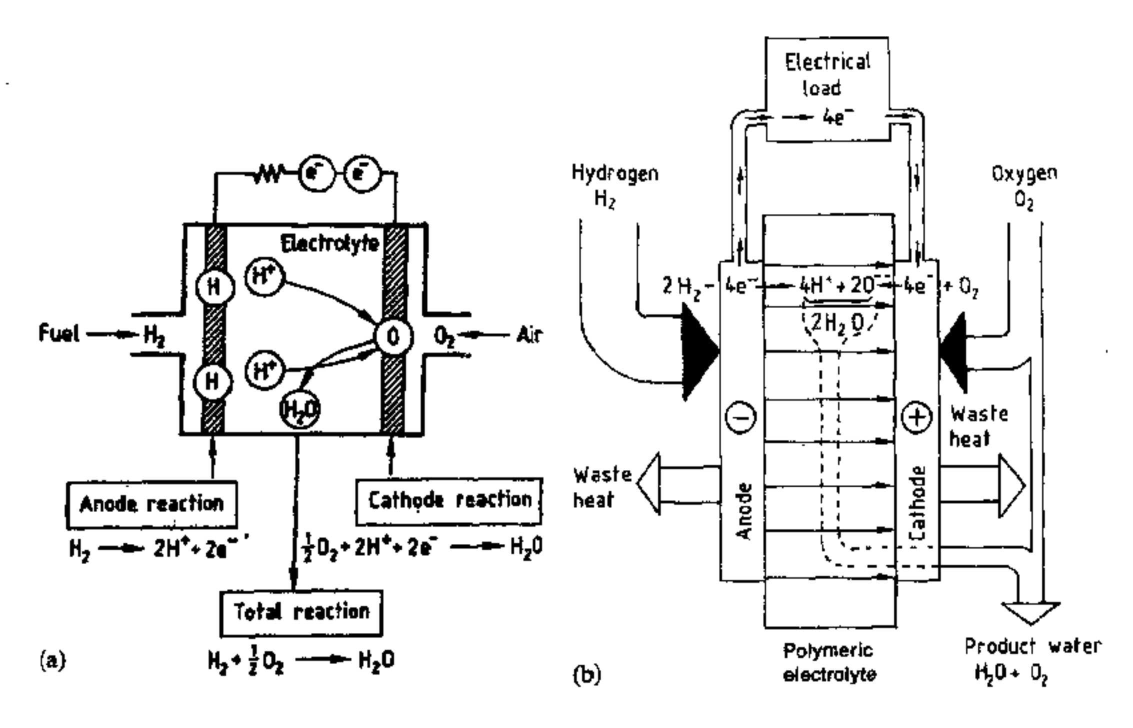


图9-46 (a)燃料电池的原理(示意图);(b)聚合物电解质隔膜式燃料电池的工作原理(StraBer,1990)

目前有二种不同类型的电池:磷酸燃料电池(PAFC)和质子交换膜燃料电池(PEM),都是最先进的电池。

PAFC 设备主要是为50kW 到200kW 范围内高功率发电机组而设计的,主要用于发电和供热的场所。电解质是磷酸。电极由燃气边的支承炭纤维和电解质边的多组分多孔结构层组成,而该结构层则由 Pt/C 催化剂和 PTFE[Poly(tetraflu-oroethylene)](即聚四氟乙烯)的混合物制成的。阴极催化剂是 Pt/Co/Cr,Pt/Co/Fe 或 Pt/Ni 合金。

•p. 577•

PEM 型燃料电池,由于其电流密度较高,故特别适用于较小的装置,如电动运载工具。它们的工作温度范围是50—125 C。离子导电的聚合物做的固体薄隔膜,起隔离质子交换电解质的作用。电极的两个面上可直接涂复,也可用含 PTFE 和 Pt/C 的多孔层复于阴极面上,用铂(加铑和钯)/炭复于阳极面上。

通过电解时使氧化或产生氢而发电的双功能电池,对来自光电厂的过剩电能的临时性储存是很有益的。

电极

•p. 578•

大量贵金属是作电极的涂层材料,包括单质 PGMs,PGM 混合物或 PGM 氧化物的涂层。在多数情况下,电极的基体材料是钛板、管或多孔金属网。涂复方法可以用电镀,或用贵金属氯化物与酒精和萜烯油的混合物涂于电极表面上,干燥后在550℃焙烧使其分解并形成活性的沉积层。应用最多的方式是镀铂的钛阳极,它在许多不同的场合应用,如海水的电解、钢板的高速镀锡(如食品罐)和一般用途的电极,如要求高纯度的电解液、在阴极

和阳极间有准确不变距离的电极。用 RuO_2、Pt 或 Pt-InO_2涂复的电极，对氯有较低的过电势，因而在碱-氯电解中得到应用，可节能且控制氯气的成分(低含氧量)。涂 IrO_2的电极也用于烟气的脱硫设备中。在高度精密的电镀装置内生产电子产品的过程中，镀铂的钛电极可用于非氰化物电解液中镀金，特别是引线框架、半导体密封装置、连接垫片、或连续选择性的或点镀的金。

蓄电池

银是用于蓄电池的唯一贵金属，以氧化银作阴极与锌、镉或镁作阳极配合使用。AgO/Zn 钮扣型电池作照相机、手表、助听器和类似的小仪器的电源，具有重要的实际意义。世界年需求量超过一千万件。Ag-O 电池有高的能量密度(80－250W/dm^2)、高的放电电流、高的长寿命稳定性。其整个反应为：

Ⅰ) $2AgO+Zn+H_2O \rightarrow Ag_2O+Zn(OH)_2$ (9-29)

Ⅱ) $Ag_2O+Zn+H_2O \rightarrow 2Ag+Zn(OH)_2$ (9-30)

可产生1.55V 的电池电压。对于可再充电的电池，镉是主要的阳极材料。AgO-Cd 电池有较低的但恒定的电池电压。其重复充电循环寿命超过1000次(Fleischer 和 Lander，1971；Lingen，1983)。

AgO-Mg 用于海水电池中，其中海水含的盐充当电解质。这些电池能自动地运转，在海上的援救工作中是很重要的。

光敏材料

贵金属作为光敏化合物的组分有着重要的作用。银以卤化物的形式被大量应用(目前占世界年总需求量的40%)。高纯度硝酸银盐在所有情况下都是作原料用的。金、铂、铱、铑和钌的盐类，作敏化剂和银的卤化物基的添加剂，只有百万分之几的小量(ppm)。光敏性和图像的形成，主要是基于贵金属阳离子氧化态的变化。光的吸收引起电子的激活，于是与银离子(Agn，此处 $n>4$)形成稳定的银原子团。这些银原子团在显影过程中，给成像反应起催化作用。AgBr 具有 Frenkel 型点阵缺陷，具有填隙式银离子和空着的银离子点阵位置。这对于 AgBr 的光分解作用形成中性银和原子团是有利的。光的信号可用它放大≈10^8倍，四个银原子组成的一个原子团，通过催化作用可将≈10^9个银离子还原成稳定的金属银粒子。

•p. 579•

实际的银薄膜材料，主要是由 AgBr 组成的，并混有为高速成像用的几个克分子百分数 AgI，或混有为高质量、低速度成像用的整十个克分子百分数的 AgCl。银晶体是从作为保护性胶质冻胶的水溶液中沉淀出来的。在适当的沉淀条件下形成片状晶体。为了避免光分解形成的银原子团弥散，通过还原处理或硫化物离子的作用使晶体敏化。金的添加物可强化敏感性，金离子参入到硫化银原子团中，成为 Ag_3AuS_2和 AgAuS。Ir 以0.01－100μmol 量的 Ir^{III}形式参与，是另一种有效的 AgBr 敏化剂，对激光诱发的成像过程特别有利。$RhCl^{-3}$中以八面体复合物参与的 Rh，可作衬度增强剂。表9-60给出了贵金属化合物的主要类型及其在光敏化材料中的作用梗概(Tanaka，1991)。

黑白胶卷和相纸的显影过程中，经暴光的卤化银晶粒优先地被化学药品还原成单质

银；未曝光的银晶粒则被硫代硫酸钠所溶解，留下黑色的银沉积物，作为稳定的图像。

表9-60　光敏化的 NM 化合物(Tanaka，1991，2)

作用	元素	状态	功能
光敏元件(和成像材料)	Ag	AgX 微晶(X：卤化物)	光解形成催化 Ag_4原子团，形成黑色像用的 Ag^+源，形成彩照的氧化剂
敏化剂	Ag	Ag_2原子团	防止正相片上缺陷
		Ag_2S 原子团	光电子聚集中心
	Au	AgAuS 原子团	强化光电子聚集中心
			Ag_3原子团的稳定和激活
	Ir	IrX_6^{3-}(Ir^{3+}在 Ag^+点阵位置)	光电子用深度储存器
衬度放大	Rh	RhX_6^{3-}(Rh^{3+}在 Ag^+点阵位置)	光电子和正相片缺陷有效重结合中心
形成核心	Ag，Au，Pt，Pd，等	原子团 Ag_4，Ag_2Au，等	金属阴离子还原形成催化金属
形成催化剂	Ru	$Ru(NH_3)_6^{3+}$，等	电子传输媒质
调色试剂	Au，Pt，等	Cl-络合物	黑银像转变成 Au，Pt 等

在彩色照片中通过特殊的对每种颜色敏感的染料组分形成分光层，分别产生三种不同的主要颜色。暴光主要是形成银图像，但只按照每一层的敏感颜色暴光成像。这些银沉积物促进彩色图像的形成。所沉积的银可用氧化剂“漂白”，并与未暴光的卤素组分一起溶解于硫代硫酸盐中。已着色的图像并不含银。可用特殊的复杂的化学方法从用过的溶液中回收银。

·p. 580·

9.6　回　　收

由工业用过的贵金属残料、废屑得到的回收和再生的材料(“二次材料”)，从其高的商业价值和有限的储量两方面分析，都有着重要的经济意义。回收包括按照成分、纯度、贵金属浓度和纯金属化合物(氧化物、碎屑和渣)进行监控性的收集和分离。回收方法基本上和一次材料生产用的那些方法是一样的，包括化学的、火法冶金的、湿法冶金的和电化学的方法。图9-47给出了稀有贵金属的主要加工程序示意图。

9.6.1　直接熔炼法

经过严格选择的纯金属废屑料，通常可直接重熔成需进一步加工的金属合金阳极。这种方法用于高品位的 Au-Ag 合金和能装入转炉的 PGM 合金废料(图9-48)。对于含金量达30%以上的合金废料，借助在液体合金表面通过氯气来提取金(Miller 法)。

9.6.2　溶　　解

取自用过的装置和半成品，如坩埚、碟子、热电偶元件、丝网催化剂和喷纤维的喷嘴等

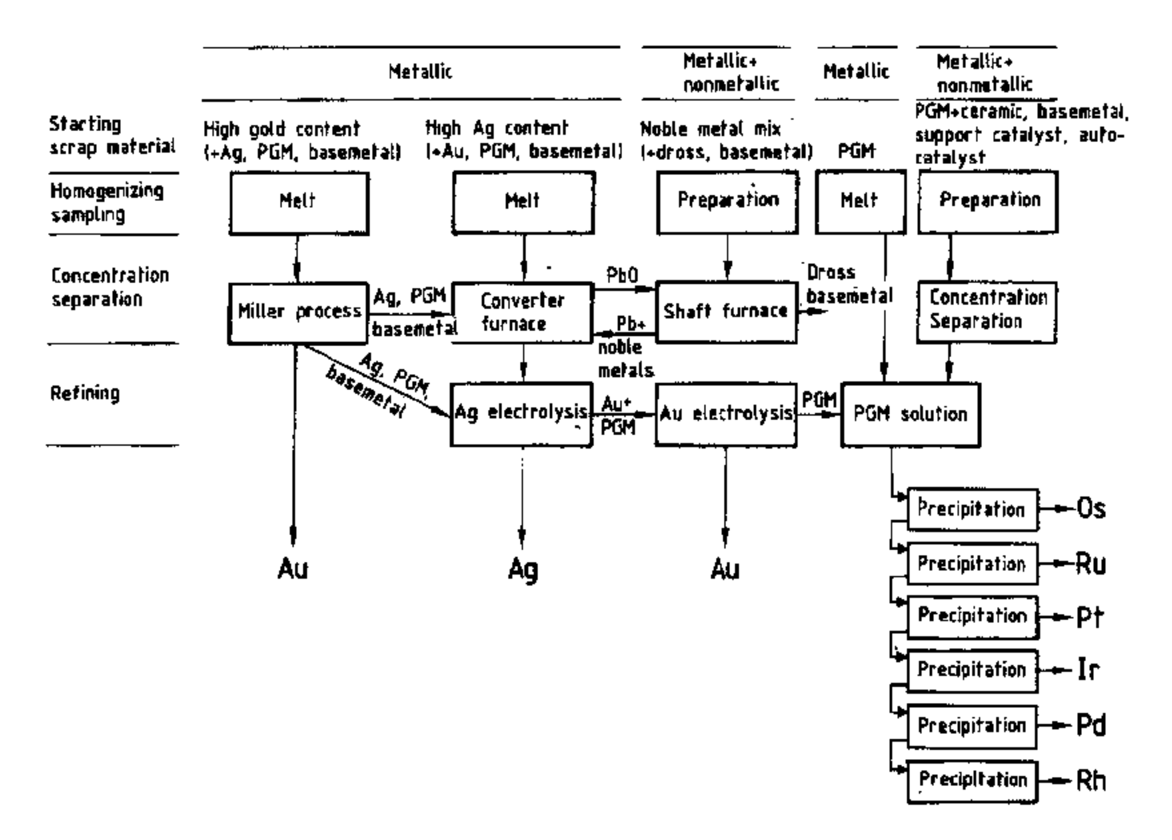


图9-47　贵金属废料的回收法示意图

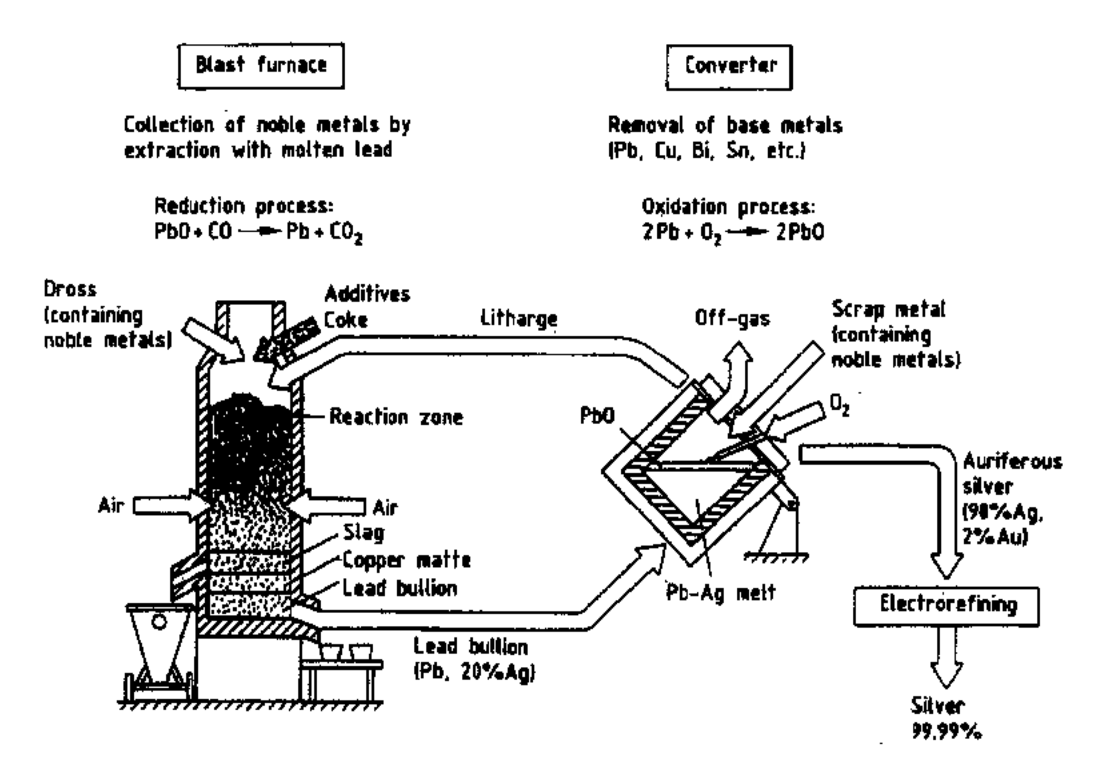


图9-48　转炉的熔炼过程示意图(Renner,1993,3)

的高品位含 PGM 的金属废料，可不经过为进一步分离而在 HCl/Cl_2 或王水中进行预处理，便可用湿法冶金法直接溶解。直接溶解法也可用于富金的合金废料。银以 AgCl 沉淀出来。金则用 SiO_2、联氨选择性还原；若含有 PGMs，则用草酸还原。对于金和银的涂层，可用碱金属氰化物溶液将其从衬底上溶解下来。由此用碎锌粉从这些溶液中沉淀出金；用电解法分离出银。用酸浸渍或用废料金属电解，也可从银合金中除去基底金属。

9.6.3 火花冶金工艺和设备

火法冶金法用于低品位的和化合物贵金属废料的提取、分离和浓缩。提取是将经溶解除去了大部分贵金属的“残余金属”(collector metals)通过熔炼实现的。渣、氧化物和含贵金属较低的非贵金属，可分别予以处理，或返回到前一工序进行处理。银和金的残余金属是铅；对于实质上含 PGM 的材料，其残余金属是铜。

·p. 581·

图9-48给出了银废料回收过程的示意图。在1100－1300℃间运行的转炉中，PbO 被 CO 所还原，液体铅从废料中吸取银及少量的伴随金属(金、PGMs、非贵金属)一共高达≈20%的含量。含银的粗铅被送到转炉以便作氧化处理，在氧化过程中通过形成液体 PbO 将非贵金属除去，并将剩下的银合金的品位提高到≈98%Ag。按照熔体含银量的增加，操作温度从900℃提高到1100℃。含5%Ag 的液体 PbO(黄铅)连续地返回到转炉中，再次还原成金属铅。液体 Ag-Au 合金铸成阳极，以便作进一步的分离和提纯。

·p. 582·

含有高品位 PGM 的铜熔体，只用部分氧化(熔体的≈20%)除去废物和非贵金属，因为熔体中的 PGM 浓度较高时，Cu_2O 将带走大量 PGMs，并降低提取收得率。高品位、纯金属废料，为了进一步处理可直接在转炉中熔炼。

一种特殊炉型(“埋弧炉”)用直流电通过炉底来加热，以加入的金属/废料作为电阻材料与相对的另一电极相连。此法特别适于汽车尾气用 PGM 催化剂的回收，催化剂含有高比例的 Al_2O_3，可通过加铜提取 PGMs。熔体形成以后，通过管状的相对电极可加入附加的废料。PGM 浓缩到20%时，将熔体分离并铸成阳极，以便用湿法冶金工艺进行分离和提纯。

阴离子交换树脂用于从高度稀释的溶液中萃取金、铂和钯。溶剂萃取法为有定量收得率的分离提供了可能性，它对萃取金、铂、钯和铱有高度的选择性效应。该法用特殊的液态有机化合物进行萃取，这种有机物在水溶液中与贵金属形成络合物或离子对化合物。这些化合物主要溶解于有机溶剂中，当有机相和水溶液相不相溶混时，便可使之分离开来。采用从水溶液中回收所用的方法可进行提纯和还原成金属。

由照相材料(胶卷、定影液)回收银，包括切断、火化，或用有机溶剂浸出、反复用化学溶液提纯、沉淀和电解过程。由于对生物系统的有害影响，要特别注意使废水中含银的浓度务必降到低于0.04ppm。消耗了的定影液中含有近5g/l 银，用还原电解法进行处理。暴光的胶卷，例如过期的 X 射线胶片，可用焚化和高温分解处理之。此外，凝胶层中的银微粒，可用氯化铁(Ⅲ)溶液氧化，而卤化银则用定影液进行溶解。凝胶层可用水冲洗掉，留下的元素银及卤化银，易于还原成金属银。进一步精炼提纯，可用常规方法完成。

电镀废液中的贵金属，可用电解法回收，也可用离子交换法或化学还原剂回收。

9.7 参考文献

Ahlborn, H. (1965), *Z. Metallkd. 56*, 205.

Ahlborn, H., Wassermann, G. (1963), *Z. Metallkd. 54*, 1.

Ahlborn, H., Wassermann, G. (1964), *Z. Metallkd. 55*, 167, 685.

Andrussow, L. (1935), *Angew Chem. 48*, 593.

Andrussow, L. (1955), *Chem.-Ing.-Tech. 27*, 469.

Bardeen, J., Cooper, L., Schrieffer, J. (1957), *Phys. Rev. 108*, 1175.

Baving, H. J., Emmerich, R., Faulhuber, J., Hartmann, D., Kast, D., Lange, E., Schulten, R. (1991) in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main, 1: p. 193; 2: p. 198; 3: p. 196.

Benner, L. S., Suzuki, T., Meguro, K., Tanaka, S. (Eds.) (1991), *Precious Metals Science and Technology*, Allentown PA, Int. Prec. Met. Inst. (IPMI), 1: p. 636; 2: p. 628; 3: p. 472; 4: p. 725; 5: p. 697; 6: p. 541; 7: p. 336.

Bernstein, L., Bartholomew, H. (1965), *J. Met.* 703.

Beuers, J., Krappitz, K. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.

Böhm, H. (1968), *Einführung in die Metallkunde:* B.I. Hochschultaschenbücher, Band 196. Mannheim: Bibliogr. Inst. 1: p. 44, 2: p. 103.

Both, A., Löllmann, M., Sigel, Th., Zitske, W. (1991) in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main, p. 59.

Boudart, M. (1977), in: *Proc. VIth Int. Congress on Catalysis:* Bond, G. C., Wells, P. B., Thompkins, F. C. (Eds.), Vol. 1, p. 1.

Brewer, L. (1963), University of California Report UCRL 10701.

Brewer, L. (1965), University of California Report UCRL 10701.

Brewer, L. (1967), *Acta Met. 15*, 553.

Brodsky, M. B., Marikar, P., Friddle, R. J., Singer, L., Savers, C. H. (1982), *Solid State Commun. 42*, 675.

Brunauer, P., Emmett, H., Teller, E. (1938), *J. Am. Chem. Soc. 60*, 309.

Burch, R. (1978), *Plat. Met. Rev. 22(2)*, 57.

Butts, A., Coxe, C. D. (1967), *Silver*, Van Nostrand, p. 111.

Cahn, R. W., Haasen, P. (1983), *Physical Metallurgy*, 3rd ed. Amsterdam: North-Holland.

Cameron, D. S. (1990), *Plat. Met. Rev. 34(1)*, 26.

Campbell, C. T. (1984), *J. Vac. Sci. Technol. A 2*, 1024.

Carcia, P. F., Zeper, W. B. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 1703.

Cava, R J., Takagi, H., Batlogg, B., Zandbergen, H. W. Krajewski, J. J., Peck W. F., Jr, van Dover, R. B., Felder, R. J., Siegrist, T., Mizuhaski, K., Lee, J. O., Eisaki, H., Carter, S. A., Uchida, S. (1994), *Nature 367*, 146.

Cho, B. K. (1994), *J. Catal. 148*, 697.

Christensen, N. E. (1972), *Phys. Status Solidi (b) 54*, 551.

Christensen, N. E., Saraphin, B. O. (1971), *Phys. Rev. B4*, 3321.

Christie, I. R., Cameron, B. P. (1994), *Gold Bull. 27(1)*, 12.

Claus, C. E. (1845), *Ann. Phys. (Poggendorf) 64*, 622.

Coffey, R. S. (1966). Br. Patent 121642.

Colbus, J., Zimmermann, K. F. (1974), *Gold Bull. 7(2)*, 42.

Coombes, J. S. (1991/92/93), *Platinum*. London: Johnson Matthey.

Coxe, C. D., McDonald, A. S., Sistare, G. H., Jr. (1979), in: *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 2: Metals Park, OH: ASM, p. 671.

Dachselt, W. D., Münz, W. D., Scherer, M. (1982), *Proc. SPIE 324*, 37.

Darling, A. S. (1967), *Plat. Met. Rev. 11*, 138.

Darling, A. S. (1969), *Plat. Met. Rev. 13*, 53.

Darling, A. S. (1970), *Plat. Met. Rev. 14 (1)*, 15.

Darling, A. S. (1973), *Some Properties and Applications of the Platinum Group Metals:* London: Institute of Metals, 1: p. 93; 2: p. 112; 3: p. 117; 4: p. 96; 5: p. 103; 6: p. 111; 7: p. 94; 8: p. 101.

Degussa (1994). *Edelmetallmärkte*. Degussa: Frankfurt/Main.

Dermann, K., Groll, W., Kump, U. (1991), in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main, p. 147

Diehl, W. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.

Diehl, W., Drost, E., Fehrenbach, G.-W., Hohenstatt, M., Huck, R., Jacques, H., Pläten, W., Schäfer, W., Scheubel, W., Stoll, W. (1991), in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main, 1: p. 107; 2: p. 114.

Doduco Datenbuch (1977), Pforzheim: Doduco, 1: p. 20, 2: p. 50, 3: p. 67, 4: p. 67.

Dorbath, B., Frischkorn, H.-J., Jeske, G., Starz, K. A. (1991), in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main, 1: p. 45; 2: p. 47, 3: p. 56; 4: p. 57.

Drost, E., Blass, A. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuck*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.

Drost, E., Hausselt, J. (1992), *Interdiscip. Sci. Rev. 17*, 271.

Dübler, K. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.

Endter, F. (1958), *Chem.-Ing.-Tech. 30(5)*, 305.

Fertig, W. A., Johnson, D. C., Dehong, L. E., McCallum, R. W., Maple, M. B., Bathas, B. T. (1977), *Phys. Rev. Lett. 38(7)*, 987.

Fiberg, M., Edwards, I. R. (1978), Report No. 1996, Nat. Inst. Metall. Randburg, Rep. of South Africa.

Flanagan, T. B., Sakamoto, Y. (1993), *Plat. Met. Rev. 37*, 26.

Fleischer. A., Lander, J. J. (1971), *Zinc-Silver-Oxide Batteries*. New York: Wiley.

Fleischer, R. L. (1963), *Acta Met. 11*, 203.

Fleischer, R. L. (1964), in: *The Strengthening of Metals:* Peckner, D. (Ed.). London: Reinhold,

p. 93.
Flükiger, R., Paoli, A., Roggen, R. Yvou, K., Muller, J. (1972), *Solid State Commun. 11(1)*, 61.
Frembs, D. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Friend, C. M. (1993), *Sci. Am.* April, 42.
Funston, E. S., McGurty, J. A. (1961), *Plat. Met. Rev. 5*, 56.
Furuya, K., Kallmann, S. (1991), in: *Precious Metals:* Benner, L. S. (Ed.). Allentown, PA: Int. Prec. Met. Inst. (IPMI).
Gafner, G. (1989), *Gold Bull. 22(4)*, 112.
Gau, G., J.-S. (1990), *JOM*, Feb., 35.
Gerner, R., Jung, V., Kleinwüchter, I., Lang, J. (1991), in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main. p. 40.
Girgis, K. (1983), in: *Physical Metallurgy*, 3rd ed.: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North Holland, Chap. 5.
Gläser, H. J. (1989), *Glastech. Ber. 62(3)*, 93.
Green, D. (1972), *J. Inst. Met. 10*, 295.
Gurney, P. D. (1993), *Plat. Met. Rev. 37(3)*, 130.
Haasen, P. (1979), in: *Dislocations in Solids:* Nabarro, F. R. N. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 15a.
Haasen, P. (1983), in: *Physical Metallurgy*, 3rd ed.: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North Holland, Chap. 21.
Haasen, P. (1984), in: *Physikalische Metallkunde:* Berlin: Springer. 1: p. 119; 2: p. 290; 3: p. 289; 4: p. 290.
Hagen, E., Rubens, H. (1903), *Ann Phys. 11*, 873.
Harriman, A. (1983), *Plat. Met. Rev. 27(3)*, 102.
Harriman, A. (1991), *Plat. Met. Rev. 35(1)*, 22.
Hass, G., Hunter, W. R. (1974), in: *Proc. 9th International Congress of the International Commission for Optics*, Santa Monica, CA, Oct. 1972: Thompson, B. J., Shannon, R. R. (Eds.). Washington, DC: Nat. Acad. Sci., pp. 525–553.
Herzig, H. (1983), *Plat. Met. Rev. 27(3)*, 108.
Herzig, H., Spencer, R. S. (1982), *Appl. Opt. 21(1)*, 15.
Hirabayashi, M. (1991), in: *Precious Metals:* Brenner, L. S. (Ed.). Allentown, PA: IPMI, p. 105.
Hiraga, K., Shindo, D., Hirabayashi, M., Terasaki, O., Watanabe, D. (1980), *Acta Crystallogr. B36*, 2550.
Hoare, J. P. (1969), *J. Electrochem. Soc. 116*, 1131.
Hume-Rothery, W. (1956), in: *The Structure of Metals and Alloys:* London: The Institute of Metals, 1: p. 127; 2: p. 109; 3: p. 205; 4: p. 229; 5: p. 193; 6: p. 132; 7: p. 110; 8: p. 197; 9: p. 192.
Hume-Rothery, W. (1967), *Prog. Mater. Sci. 13(5)*.
Hume-Rothery, W., Reynolds, P. W. (1937), *Proc. R. Soc. A160*, 282.
Hume-Rothery, W., Mabbot, G. W., Channel-Evans, K. M. (1934), *Phil. Trans. R. Soc. A233*, 1.
Hummel, R. E. (1971), in: *Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen:* ed. W. Köster. Berlin: Springer, 1: p. 161; 2: p. 167; 3: p. 177; 4: p. 178.
Humpston, G., Jacobson, D. M. (1992), *Gold Bull.* 25(4), 132
Humpston, G., Jacobson, D. M., Sangha, S. P. S. (1993), *Gold Bull. 26(3)*, 90.
Hunt, L. B. (1979), *Gold Bull. 12*, 116.
Hunter, J. B. (1960), *Plat. Met. Rev. 4(4)*, 130.
Ishiyana, M. (1973), *Ind. Rare Met. 52*, 116.
Iwasawa, Y. (1991), in: *Precious Metals*, Benner, L. S. (Ed.). Allentown, PA: p. 247.
Johnson Matthey, (1992), *Platinum*.
Johnson Matthey, (1993), *Platinum*.
Johnson Matthey (1994), *Platinum*.
Jönsson, S. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*. 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Kempf, B., Hausselt, J. (1992), *Interdiscip. Sci. Rev. 17*, 251.
Khan, H. R. (1984), *Gold Bull. 17(3)*, 94.
Khare, S., Gontia, N., Nema, S. (1994), *Plat. Met. Rev. 38*, 175.
Kidani, Y. (1991), in: Benner, L. S., Suzuki, T., Meguro, K., Tanaka, S. (eds.), *Precious Metals Science and Technology*, Allentown PA, Int. Prec. Met. Inst. (IPMI), p. 351.
Kittel, C. (1986) *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. New York: Wiley.
Knapton, A. G. (1977), *Plat. Met. Rev. 21(2)*, 44.
Kobayashi, K. (1983), in: *Exotic Metals*. Agune, p. 253.
Kodas, T. T., Hampden-Smith, M. J. (1994), *The Chemistry of Metal CVD*. Weinheim: VCH.
Kondo, J. (1964), *Prog. Theor. Phys. 32*, 37; ibid. *35*, 372.
Kondo, J. (1969), *Solid State Phys. 23*, 184.
Kopp, J. (1976), *Gold Bull. 9*, 55.
Krappitz, H., Starz, K. A., Weise, W. (1991), in: *Metall Forschung und Entwicklung*, ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main. p. 225.
Kroogmann, K., Hausen, H. D. (1968), *Z. Anorg. Allg. Chem. 358*, 67.
Kussman, A., Jessen, K. (1962), *J. Phys. Soc. Jpn. 17(B1)*, 136.
Kussman, A., Von Rittberg, G. (1950), *Ann. de Phys. 7*, 173.
Labusch, R. (1970), *Phys. Status Solidi 41*, 659.
Labusch, R. (1981), *Cz. J. Phys. B31*, 165.
Lefort, T. E. (1931/35), French Patent 729 952, U.S. Patent 1998 878.
Lewis, F. A. (1967), *The Palladium–Hydrogen System*. New York: Academic.
Lewis, F. A. (1982), *Plat. Met. Rev. 26*, 121.
Lewis, F. A. (1994), *Plat. Met. Rev. 38(3)*, 112.
Linde, J. O. (1932), *Ann. Phys. (Leipzig) 14(5)*, 353; ibid. *15*, 219.
Lingen, D. (1983), *Handbook of Batteries and Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill.
Littnanski, H. (1965), *Mitt. Forschungsges. Blechverarb.*, No. 4.
Loebich, O. (1971), Doctoral Thesis, T. H. Aachen.
Madix, R. J. (1986), *Science 233*, 1159.
Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednarz, J. G., Lichtenberg, F. (1994), *Nature 372*, 532.
Mahvan, N., Zeltser, A. M., Lambeth, D. N., Laughlin, D. E., Kryder, M. H. (1990), *IEEE Trans.*

Magn. 26, 2277.
Maier, C., Bilger, G. (1994), *Plat. Met. Rev. 38*, 175.
Maple, M. P., Hamaker, H. C., Woolf, L. D., Mackay, H. B., Fisk, Z., Odoni, W., Ott, H. R. (1980), in: *Crystalline Electric Field and Structural Effect in f-Electron Systems*, Crow, J. E. (Ed.). New York: Plenum, p. 533.
Massalski, T. B. (1983), in: *Physical Metallurgy*, 3rd ed.: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 4.
Massalski, T. B., Pearson, W. B., Bennett, L. H., Chang, Y. A. (Eds.) (1986), *Noble Metal Alloys: Phase Diagram, Alloy Phase Stability, Thermodynamic Aspects and Special Features*, Warrendale, PA: The Metallurgical Society, USA.
Matucha, K. H. (1982), Bericht Nr. 72 des Metalllaboratoriums der Metallgesellschaft, Frankfurt/Main.
McKenzie, D. R. (1978), *Gold Bull. 11*, 49.
Mills, A. (1991), *Chemistry of the Platinum-Group Metals:* in: Hartley, F. R. (Ed.). Amsterdam, Elsevier, pp. 302–337.
Minot, M. J., Perlstein, J. H. (1971), *Phys. Rev. Lett. 26*, 371.
Mizuhara, H. (1987), *Met. Prog. 131(2)*, 53.
Mohan, A. (1976), *Gold Bull. 9*, 66.
Moore, G. A. (1939), *Trans. Electrochem. Soc. 75*, 237.
Motoo, S. (1991), in: Benner, L. S., Suzuki, T., Meguro, K., Tanaka, S. (eds.), *Precious Metals Science and Technology*, Allentown PA, Int. Prec. Met. Inst. (IPMI), p. 342.
Nadler, M. R., Kempter, C. P. (1960), *J. Phys. Chem. 64*, 1468.
Nelin, G. (1971) *Phys. Stat. Solidi 45*, 527.
Nicholas, M., Poole, D. M. (1966), *Trans. Metall. Soc. AIME 236*, 1535.
Nicholson, E. D. (1979), *Gold Bull. 12(4)*, 161.
Normandeau, G. (1992), *Gold Bull. 25(3)*, 94.
Obuchi, A., Naito, S., Onishi, T., Tamaru, K. (1982), *Surf. Sci. 122*, 235.
Obuchi, A., Naito, S., Onishi, T., Tamaru, K. (1983), *Surf. Sci. 130*, 29.
Olsen, D. R., Berg, H. M. (1979), *IEEE Trans. CHMT-2*, 257.
Osborne, J. A., Wilkinson, G., Young, J. F. (1965), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 131.
Ostwald, W. (1894), *Z. Phys. Chem. 15*, 705.
Ostwald, W., Brauer, E. (1931), in: *Festschrift zum 50jährigen Bestehen der Platinschmelze*: ed. Huben, H., Hanau: G. Siebert, pp. 240–256.
Ott, D., Raub, C. J. (1980/81/82), *Z. Metall. 34*, 629; *35*, 543, 1005; *36*, 150.
Panfilov, P., Yermakov, A. (1994), *Plat. Met. Rev. 38(1)*, 12.
Peierls, R. E. (1955), *Quantum Theory of Solids*. Oxford, Clarendon, p. 108.
Peyrone, M. (1845), *Ann. 51*, 15.
Pollitzer, E. L. (1972), *Plat. Met. Rev. 16(2)*, 42.
Poniatowsky, M. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Poniatowsky, M., Clasing, M. (1968), *Z. Metallkd. 59*, 165.
Prescher, G. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Prescher, G., Lehmann, Y. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Prescher, G., Seybold, K. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Pugh, S. F. (1954), *Phil. Mag. 45*, 823.
Raub, C. J. (1984), *Plat. Met. Rev. 28(2)*, 63.
Raub, E. (1940), in: *Die Edelmetalle und ihre Legierungen:* ed. W. Köster, Berlin: Springer, *1:* p. 274, *2:* pp. 4, 45; 3: pp. 12, 49.
Raub, E. (1959), *J. Less Common Met. 1*, 3.
Raynor, G. V. (1976), *Gold Bulletin 9. 1:* p. 17, *2:* p. 50, *3:* p. 52. *4:* p. 16;
Regenet, P. J., Stüwe, H. P. (1963), *Z. Metallkd. 54*, 273.
Renner, H. (1990), in: *Ullmann's Encycl.*, Vol. A12, 1: p. 524, 2: p. 525, 3: p. 521, 4: p. 517.
Renner, H. (1992), in: *Ullmann's Encycl.*, Vol. A21, p. 114.
Renner, H. (1993), in: *Ullmann's Encycl.*, Vol. A24, 1: p. 156, 2: p. 144, 3: p. 125.
Riabkina, M., Gal-Or, L. (1984), *Gold Bull. 17(2)*, 62.
Richardson, F. D. (1974), in: *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy:* London: Academic Vol. 1.
Rosenberg, B., van Kamp, L., Krigus, T. (1965), *Nature 203*, 698.
Rosenberg, B., Trosko, J. E., Mansour, V. H. (1969), *Nature 222*, 385.
Sato, H., Toth, R. S. (1964), in: *Alloy, Behav. a. Effects in Conc. Sol. Solutn.*, Massalski, T. B. (Ed.). New York: Gordon & Breach, p. 295.
Savage, R., Tracey, A. (1971), *Mod. Devel. Powder Met. 5*, 273.
Savitskii, E. M., Prince, A. (1989), in: *Handbook of Precious Metals:* New York: Hemisphere.
Schlott, M. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Schmid, E., Wassermann, G. (1925), *Z. Metallkd. 19*, 386.
Schroeder, K. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Schryvers, D., van Landuit, J., van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1983), *Phys. Status Solidi (a) 76*, 575.
Schuit, G. C. A., Van Reijen, L. L. (1958), *Adv. Catal. 10*, 242.
Schulze, G. E. R. (1974), in: *Metallphysik*. Springer New York, p. 118.
Selman, G. L., Day, J. G., Bourne, A. A. (1974), *Plat. Met. Rev. 18(2)*, 46.
Seibold (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Shul'ga, Y. M., Izakovich, E. N., Rubtsov, V. I., Shklyaruk, B. F. (1993), *Plat. Met. Rev. 37(2)*, 86.
Sicking, G. (1970), Ph.D. Thesis, Münster, Germany.
Simon, F. (1992), *Galvanotechnik 83*, 808; 1180.
Simon, F., Zilske, A. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Sistare, G. H. Jr., McDonald, A. S. (1979), in: *Metals*

Handbook, 9th ed., Vol. 2, Metals Park, OH: ASM, p. 681.
Smith, F. J. (1975), *Plat. Met. Rev. 19*, 93.
Smithells, C. J., Brandes, E. A. (1977), in: *Metals Reference Book*, 5th ed. London: Butterworth, p. 1019.
Sperner, F., Hohmann, W. (1976), *Plat. Met. Rev. 20*, 12.
Stanley-Wood, N. (1977), *Powder Met. Int. 9*, No. 3; *Powder Metall. Rev. 10(3)*, 138.
Starz, K. A. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Stöckel, D. (1974), *Z. Metall. 28(7)*, 677.
Stöckel, D. (1979), *Z. Werkstofftechnik 10*, 1: p. 230; 2: p. 238.
Straßer, K. (1990) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 94*, 1000–1005.
Tachiki, M., Teramoto, K. (1966), *J. Phys. Chem. Solids 27*, 335.
Takeuchi, S. (1972), in: *The Properties of Liquid Metals – Proc. 2nd Int. Conf.* Tokyo, 1972: London: Taylor and Francis.
Tamaru, K., Naito, S. (1991), in: *Precious Metals:* Benner, L. S. (Ed.). Allentown, PA: IPMI, p. 262.
Tanaka, T. (1991), in: *Precious Metals:* Benner, L. S. (Ed.). Allentown, PA: IPMI, 1: p. 335; 2: p. 336.
Tanino, H. (1982), *Kotaibutsuri 17*, 728.
Tanuma, S. (1991), in: *Precious Metals:* Benner, L. S. (Ed.). Allentown, PA: IPMI, p. 46.
Taylor, K. C. (1993), *Catal. Rev.-Sci. Eng. 35(4)*, 457.
Tennant, S. (1804), *Phil. Trans. R. Soc. 94*, 411.
Terasaki, O., Watanabe, D., Hiraga, K., Shindo, D., Hirabayashi, M. (1981), *J. Appl. Crystallogr. 14*, 392.
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1993), Vol. A24. Weinheim: VCH, pp. 107–163.
Vannice, M. A. (1975), *J. Catal 37*, 449; *50*, 228.
Vannice, M. A. (1977), *J. Catal. 50*, 228.
Völcker, A. (1995), in: *Edelmetalltaschenbuch*, 2nd ed. Frankfurt/Main: Degussa.
Wassermann, G. Grewen, J. (1962), *Texturen metallischer Werkstoffe*, 2nd ed. Berlin: Springer.
Watkins, D. M. (1998), *Plat. Met. Rev. 22(4)*, 118.
Watson, W. (1951), *Phil. Trans. R. Soc. 46*, 584.
Weise, W. (1991), in: *Metall Forschung und Entwicklung* (1991), ed. Degussa Ressort Metall, Degussa, Frankfurt/Main, p. 177.
Weller, D., Brändle, H., Gorman, G. L., Lin, C. J., Notarys, H. (1992), *Appl. Phys. Lett. 61*, 2276.
Werner, A. (1893), *Z. Anorg. Chem. 3*, 267.
Wicke, E., Nernst, G. H. (1964), *Ber. Bunsenges. 68*, 224.
Wise, E. M. (1964), *Gold*, Van Nostrand, p. 72.
Wise, E. M., Vines, R. F. (1979), in: *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 2. Metals Park, OH: ASTM, p. 699.
Wollaston, W. H. (1804), *Phil. Trans. R. Soc. 94*, 419.
Wollaston, W. H. (1805), *Phil. Trans. R. Soc. 95*, 316.
Yamauchi, H., Yoshimatsu, H. A., Forouhi, A. R., de Fontaine, D. (1981), in: *Precious Metals:* McGachie, R. O., Bradley, A. G. (Eds.). Toronto: Pergamon, p. 241.
Yasuda, K., Hisatsune, K. (1993), *Gold Bull. 26(2)*, 50.
Yates, J. T., Jr. (1992), *Chem. Eng. News*, March 30, 22.
Yogi, T., Tsang, C., Nguyen, T. A., Yu, K., Gorman, G. L., Castillo, G. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 2271.
Yonemitsu, K. (1991), in: Benner, L. S., Suzuki, T., Meguro, K., Tanaka, S. (eds.), *Precious Metals Science and Technology*, Allentown PA, Int. Prec. Met. Inst. (IPMI), p. 25.
Zimmermann, K. F. (1966), Degussa-Berichte aus Forschung und Praxis, Nr. 16, Hartlöten.
Zysk, E. D. (1979), in: *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 2. Metals Park, OH: ASM, p. 689.

一般阅读资料

Benner, L. S. (1991), *Precious Metals, Science and Technology*. Allentown, PA: International Precious Metals Institute.
Böhm, H. (1968), *Einführung in die Metallkunde*. Mannheim: Bibliographisches Institut.
Darling, A. S. (1973), *Some Properties and Applications in the Platinum Group Metals*. London: Institute of Metals.
Degussa (1967), *Edelmetall-Taschenbuch*. Frankfurt/Main: Degussa.
Degussa (1991), *Metall Forschung und Entwicklung*. Frankfurt/M.: Degussa, Ressort Metall.
Degussa (1995), *Edelmetall-Taschenbuch*, 2nd ed. Heidelberg: Hüthig Verlag.
Doduco Datenbuch (1977), Pforzheim: Doduco Kg.
Elliot, R. P. (1965), *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement. New York: McGraw-Hill.
Fluck, E., Heumann, K. G. (1986), *Periodic Table of the Elements*. Weinheim: VCH.
Gerald, V. (Ed.) (1993), *Structure of Solids, Materials Science and Technology*, Vol. 1. Weinheim: VCH.
Haasen, P. (1984), *Physikalische Metallkunde*. Berlin: Springer.
Hansen, M. Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.
Hering, E., Schulz, W. (1988), *Periodensystem der Elemente*, Düsseldorf: VDI.
Hume-Rothery, W., Raynor, G. V. (1956), *The Structure of Metals and Alloys*. London: The Institute of Metalls.
Hummel, R. E. (1971), *Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. Berlin: Springer.
Kittel, C. (1986), *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. New York: Wiley.
Landolt-Börnstein (1967), 6th ed. Berlin: Springer, Bd. IV/a, pp. 66–75.
Landolt-Börnstein (1985), New Series, Vol. III/15b; Berlin: Springer, pp. 222–301.
Massalski, T. B. (1987), in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vols. 1 & 2. Metals Park, OH: American Society for Metals.

Metals Handbook (1979), Ninth Ed., Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals.* Metals Park, OH: American Society for Metals, pp. 659, 671, 684, 689, 699.

Petzow, G., Effenberg, G. (Eds.) (1988), *Ternary Alloys*, Vols. 1 and 2. Weinheim: VCH.

Raub, E. (1940), *Die Edelmetalle und ihre Legierungen.* Berlin: Springer.

Raynor, G. V. (1976), *Gold Bull. I:* p. 12–18, *II:* pp. 50–55.

Savitskii, E. M., Prince, A. (1989), *Handbook of Precious Metals.* New York: Hemisphere.

Shunk, F. A. (1969), *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Suppl. New York: McGraw-Hill.

Smithells, C. J., Brandes, E. A. (1977), in: *Metals Reference Book*, 5th. ed. London: Butterworth.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1990), Vol. A12. Weinheim: VCH, pp. 499–533.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1992), Vol. A21. Weinheim: VCH, pp. 75–131.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1993), Vol. A24. Weinheim: VCH, pp. 107–163.

Villars, P., Calvert, L. D. (1985), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vols. 2 & 3. Metals Park, OH: American Society for Metals.

10　难熔金属及其合金

Erwin Pink

Erich-Schmid-Institut für Festkör perphysik der Österreichischen

Akademie der Wissenschaften, Leoben, Austria

Ralf Eck

Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte, Austria

（潘叶金 译）

目　录

符号与缩语表

A	断裂伸长率
C	邻接(Contiguity)
E	杨氏模量
f	晶粒纵横比
K_{IC}	断裂韧性
l	长度;晶粒长度
n	应力指数
S	加工后的横截面
S_0	烧结坯的横截面
T	温度
T_m	熔点
W	晶粒宽度
z	常数
α	线性热膨胀系数
$\dot{\varepsilon}$	应变速率
μ	切变模量
σ	应力
APS	空气等离子体喷涂
b.c.c.	体心立方
CVD	化学气相沉积
DBTT	延-脆转变温度
EB	电子束
f.c.c.	面心立方
HB,HV	布氏硬度,维氏硬度(HV10:100N 荷载)
h.c.p.	密排六方
H.T.D.C.	高温位错蠕变
L.T.D.C.	低温位错蠕变

Me	金属
P/M	粉末冶金,粉末冶金的
PVD	物理气相沉积
TIG	钨隋性气体
UTS	极限抗拉强度
VPS	真空等离子体喷涂
YS	屈服强度

材料名称说明

AKS	用铝-钾硅酸盐掺杂
KS	用钾硅酸盐掺杂
MHC	含铪和碳的钼合金
ODS	氧化物弥散强化
PMS	以铅,钼及硫为基的 Chevrel 相
SMS	以锡,钼及硫为基的 Chevrel 相
TZM	含钛和锆(和碳)的钼合金
ZHM	含锆和铪(和碳)的钼合金

合金特性表述:如 W-5Mo 表示一种含 5wt%钼的钨合金;W-(1—5)Mo 代表含 1wt%—5wt%钼的钨合金;W-(1;5)Mo 是含 1wt%和 5wt%钼的钨合金。

· p. 593 ·

10.1 前　　言

元素周期表中 Va 和 VIa 族金属通常称之为"难熔金属"。难熔金属包括钒、铌和钽，铬，钼和钨，所有难熔金属都具有高熔点，钨的熔点最高，达 3410℃。这就是难熔金属的力学性能能够比普通金属及合金在高得多的温度下利用的原因。另一定义是，难熔金属是那些熔点都在 2000℃以上的金属。包括 10 种金属，其中一些在本卷 8 和 10 章中叙述。不便于归入其它类的 VIIa 族铼也放在难熔金属之列。近年来，铼作为一种特殊的难熔金属及作为 VIa 族的合金化元素，使之日益重要。

关于难熔金属技术及金属物理专题* 方面的一些专著(如 Northcott，1956；RostoKer，1958；Kieffer 和 Braun，1963；Tietz 和 Wilson，1965；Rieck，1967；Sully 和 Brandes，1967；Wilkinson，1969；Kieffer 等，1971；Trefilov 和 Moiseev，1978；Benesovsky，1979；Yin 和 Wang，1979；Pink 和 Barth，1989)，参考书，会议论文集及许多原始论文期刊已经出版。本书的目的是简要地论述与最终性能有关的普通生产方法，并强调被观察到的这类金属性能与组织之间的关系。通常，讨论将局限于那些可以工业应用的金属和合金。

10.2 生产方法

10.2.1 总论及生产设备

今天大多数难熔金属都是用粉末冶金方法生产的(见本丛书 15 卷中 Arunachalam 和 Sundaresan 所撰写的第 4 章)。

10.2.1.1 压制

所有工业生产的难熔金属及合金粉末，烧结前都是经受压实，使其平均密度达到理论密度的 60%—65%(至多不过 75%)，主要通过两种方法之一来实现：

● 刚性模中的粉末用大约 3000bar(300MPa)的压力在水静压机上压制。机械压制，尺寸精度虽高，但水压机能更好地控制活塞位移。没有烧结的钼坯可进行机加工，但钨坯则必须预烧。

● 弹性容器中粉末的等静压制。对很大的部件来说，等静湿-袋压制是最普通的方法，并获得 60%—65%的均匀密度。

其它方法，如挤压、粉末轧制、振动或爆炸压实、粉浆浇注等，则不太常用。

10.2.1.2 烧结

· p. 594 ·

粉末压制生坯的预烧有利于操作及机加工。烧结的主要目的是致密化(至少达到理论

* 为了简洁，所附参考文献中只引用了最近的综述文章及专著，原始论文并未引用，涉及一般原理的出版物也未包括在内。

密度的 90%)，这是进一步加工作业获得成功所必须的。除确保高密度外，烧结时还产生净化提纯作用。典型的金属粉末颗粒尺寸为 1—10μm 烧结后晶粒尺寸为 10—30μm。

用不同的方法进行烧结：

● 由于实际的烧结需要非常高的温度，所以对钨来说，广泛采用自身电阻加热或“直接烧结”。钨棒在氢气氛中加热至 3000℃。钽及其合金则在真空中于 2600℃烧结。

● 装有电阻发热元件的卧式电炉常常用于钨和钼的氢气气氛烧结。对氧化铝作耐火材料的电炉来说，1800℃的温度是一种应用的限制。用钨板加热元件及钼合金作热屏蔽的无陶瓷高温炉可在 2700℃使用。

● 感应辐射加热也可以应用。一种典型的炉子由包含一个钨或钼环园柱感受器的炉膛组成。感受器是被感应加热的，并且，生坯由感受器辐射加热直到 2400℃。

在很多影响烧结的因素中，如下是对难熔金属有意义的：

● 时间及温度是烧结动力学的重要的决定因素。在经济上或技术上合理的烧结温度下，难熔金属通过扩散的传质是很慢的。

● 纯度。生坯中的杂质大大影响钨和钼的烧结，由于两种金属都是在高温下烧结，在高温下，大多数杂质是熔化的，并且多数具有高的蒸气压。气体的夹带妨碍高密度的实现。碳导致碳化和抑制致密化。金属杂质元素可能起烧结活化剂的作用(见 10.7.1)及可能在原来存在污染的地方留下大的孔隙。

● 大的炉子负荷烧结时，热梯度及加热速率是特别重要的。因为烧结速率对温度是那样的敏感，热梯度大大影响给定时间内达到的密度。在 1800—2500℃，辐射是主要的加热方式，并且，坯条表面达到烧结温度比坯条内部要快得多。如果不加控制，形成一种薄的高密度壳，从而有力地阻止内部的进一步致密化。

10.2.1.3 熔炼

熔炼的优点是使合金获得更高的均匀性。然而，熔炼产生的粗晶结构，使得进一步加工困难。为了破碎钼锭中的大晶体，钼锭必须挤压，这样导致已经高的成本更进一步提高。对铌、钽及一些合金而言，电子束熔炼及等离子体熔炼是最重要的方法。

10.2.1.4 成形加工

• p. 595 •

与一般的金属加工比较起来，加工烧结的难熔金属时，有两个重要的细节应看到。最初的加工必须考虑到烧结条件下存在的数目不等的微孔。为获得完全致密的产品及消除微孔的一些影响(如吸收气体或裂纹引发)，压延是必需的，而且，假如中间加热是必要的，那么就必须在保护性气氛中进行，即在真空或无氧隋性气体，或在(更便宜的)氢气流炉中(在 VIa 族金属的情况下)进行。以避免氧化或氧化物升华。为了同一目的，烧结坯可封存在软钢容器中。

Va 族金属锭(它们是更软的和更可延展的)都是冷轧(最高温度为 300—400℃)以避免氧化。钼、钨及其合金的塑性成形是更加困难的。对钼而言，最初的加热温度必须是 1300—1400℃，对钨则为 1500—1600℃。机械成形时，中间加热温度逐步地降低。经剧烈的变形以后(为生产细丝、薄板或箔)，钼及其合金可在室温下进行加工，面钨及其合金在没有保护气氛的条件下，于 500—200℃进行轧制及拉伸。钼合金，钨及钨合金加工时，通

常不会发生再结晶。在标准温度加热时,只有纯钼可能发生再结晶。

在其它金属生产工业中通用的所有成形工艺同样地适合于难熔金属:

● 例如,重量达 600 公斤的钼,钨及它们的合金都是经热轧及冷轧至 20mm 厚的板材。直径 25—50mm 的棒材在孔型轧机上轧制。箔具有的最小厚度为 15—30μm。

● 对于最大直径约 200mm 的简单的径向对称的零件模锻是标准的作法。重 4000kg 的 TZM 锭曾经在平模之间镦锻-锻造。

● 旋锻使棒材的直径降至几个 mm,长度为几 m。

● 与轧制或模锻相比,对棒材及厚壁管而言,通过挤压在纵向及横向获得优良的强度。

● 强力旋压用于旋转对称型材的加工,由圆盘生产锥形及柱形产品。用喷灯加热的园盘厚度连续地减少。对钼或 TZM 而言,从直径为 1.6m 的园盘开始,强力旋压至厚 5—8mm 为止。

● 与强力旋压不同,旋压是一种由 1—5mm 厚及 1.5m 直径的圆盘生产锥形及柱形产品的工艺,对钨和钼来说,厚度没有显著的进一步减少。

● 深拉可以代替旋压。原料应当是交叉轧制的(Cross-rolled)板,以避免大的制耳。

● 就丝材加工而言,烧结的方形棒或园棒首先在孔型轧机上轧制,然后经模具拉伸进一步缩小直径。用 1 台牵引拉伸机经几十道模或更多模子可以拉制直径为 5μm 的细丝。挤压和旋压是用于生产短长度的管材,拉伸工艺也适于由挤压管或带孔棒为原料生产长的无缝管材。

10.2.1.5 热处理

• p. 596 •

难熔金属热处理的目的是使应力趋于最小值(减少加工硬化),并且,通过开始再结晶提高伸长率。在合金中,可以通过选择时间-温度周期控制强化或脆化相的析出。加工后的金属在低于其再结晶温度下退火可降低残余应力,并在一定程度上改善延展性。通过中间的,不完全的或完全的再结晶,可以避免强烈冷加工丝材的内裂纹及分层。为了控制最终的力学性能也能通过某些成形阶段之间的及后来的热处理来实现。

热处理是在真空或无氧气氛中(Va 族金属)或在氢气中(VIa 族金属)进行的。在真空中加热的优点是具有重现性的条件及最清洁的气氛。热处理合金的问题之一是诸如钛,锆和铪等合金化元素的氧化以及碳的损耗。与非合金的钼和钨相反,上述合金不应当在含氮气氛中进行退火,因为在表面生成的氮化物具有脆化作用。

10.2.2 单个金属的生产

10.2.2.1 钒

钒的工业生产始于 20 世纪 60 年代后期(Anonymous,1988a)。通过铝热还原获得钒粉。电子束熔炼用于生产重达 1.5t(1.5×10^3kg)的高纯钒锭。所有标准尺寸的半成品都能加工。

对丝材及薄管拉制而言,希望用润滑氧化层包裹金属,使它不致粘结工具。通过电化学氧化实现包裹,但构成似乎是困难的。钒合金高温拉制时的另外一个问题是生成的 V_2O_5 可能熔融(V_2O_5 的熔点为 660℃),而且,因其是强腐蚀性的,有可能腐蚀工具。

10.2.2.2 铌和钽

钽粉，或少量铌粉以粉末冶金法(P/M)进一步加工。借助自身-电阻烧结，达到2500--2700℃的温度，但是，可能达到的最好的真空度是由高的金属蒸气压所决定的。

大型的铌和钽产品往往用真空电弧-熔铸或更可取的是用电子束熔炼技术生产的；它们的杂质含量列于表10-1。真空熔炼提纯原料金属块。通过熔炼技术，形成均匀的合金变得更为方便。虽然熔炼产出粗大晶粒的这种缺点可以被控制，但是，用烧结能获得的细晶粒，熔炼法却从未得到过。

丝材或薄管拉制的先决条件是用 Ta_2O_5 层覆盖表面，这是工艺现状。

10.2.2.3 铬

在实验室，以前曾用各种不同的熔炼技术生产可能最纯的铬。主要难题是降低接近室温时铬的脆性。不把生产成本考虑在内，由“最高”纯的碘化铬开始重熔的铬，当纯度>99.998%时，证实是可塑的(Heraeus，1975)。

• p.597 •

也用P/M法作过尝试，但合适的纯粉末的生产，满足要求的工艺以及无孔隙最终产品的加工仅仅在最近才有满意的结果。提出了一种用P/M的新途径，以便通过电解铬的破碎、粉末制备、成形、烧结及塑性变形经济地生产出99.97%的纯铬(Eck 等.，1990)。典型的杂质浓度列于表10-1。这些杂质当中，氮被认为是生产时最难控制的元素，又是最脆化的元素。

表10-1 工业熔炼的及粉末冶金的难熔金属的典型杂质浓度(μg/g)

杂质	难熔金属							
	V[a]	Nb[a]	Ta[a]	Cr	Mo	KS-Mo	W	AKS-W
H	<5	<1	3	3	<1	<1	<1	<1
O	250	30	15	80	20	300—500	<5	10
N	30	20	<5	30	<5	<5	<5	<5
C	30	30	10	40	15	15	15	15
P	<30	—	—	<10	<5	5	20	20
S	<20	<5	<5	10	<5	<5	<2	<2
Al	300	<50	<5	<5	10	10	<10	10
K		<5	<5	<5	<5	150—300	<5	50
Si	400	—	<20	50	5	500—900	<10	<10
Nb	60	(99.3)[b]	6000	—	<5	<5	<5	<5
Ta		<10	(99.99)[b]	—	<5	<5	<5	<5
Cr	<20	<10	<10	(99.97)[b]	<10	<10	<10	<10
Mo	80	300	<10	60	(99.97)[b]	(99.84)[b]	<20	40
W		150	<20	100	100	100	(99.98)[b]	(99.90)[b]
Ni	<20	150	<5	10	<5	5	5	5
Fe	<100	200	<5	60	30	50	15	20
Pb		<10	<5	<5	<5	<5	20	<10

a. 工业熔炼的； b. 纯度(wt%)。

10.2.2.4 钼和钨

由矿石至最终产品钨的生产流程图，作为生产一种金属粉末所必需的很多化学反应的一个例子示于图 10-1。

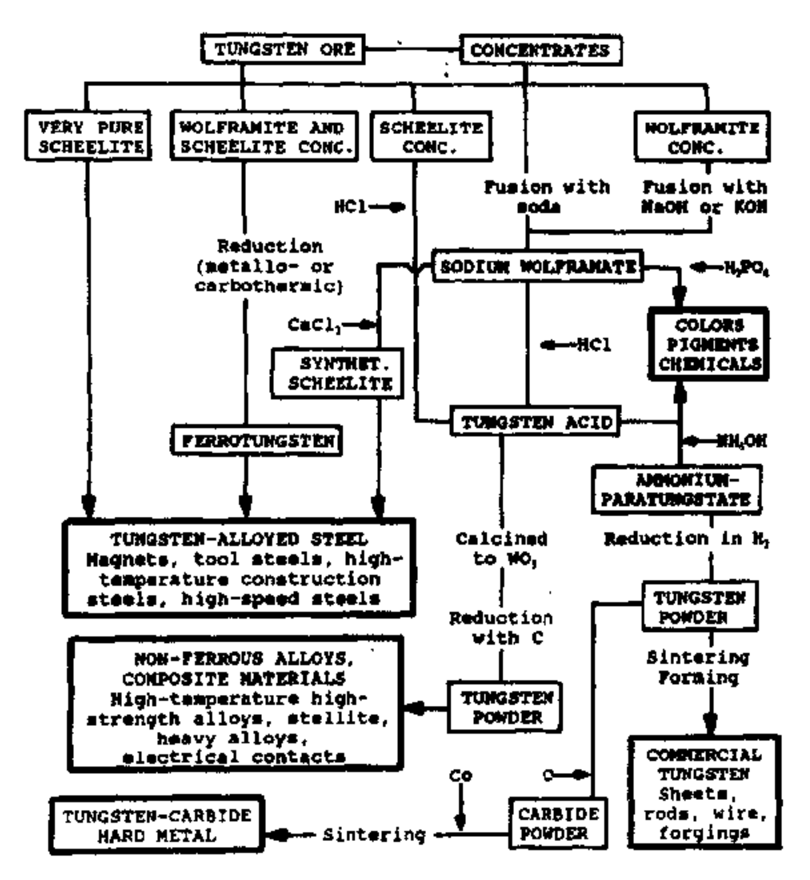


图 10-1 由钨的矿石到钨的最终产品的生产流程图(Gocht，1974)

为生产钼及钨，烧结是优先选用的方法，但是，对钼及其合金而言，电弧熔炼及电子束熔炼也有工业实践，尽管用这个方法生产的估计只有 5%或更少。所有其它熔炼方法是不成功的。

钼与钨的纯度及其杂质含量示于表 10-1。除了要求氢，氧，氮及碳含量低以外，磷及铁含量低对加工烧结坯也是重要的。

10.2.2.5 铼

• p. 598 •

P/M 获得极好的纯度(99.96%)及高的材料产率。采用钨的烧结温度进行烧结以后，烧结坯的密度达到理论密度的 80%—90%。铼的电子束熔炼是可行的，而不经济的。

由于一些原因，纯铼的塑性成形是困难的(Carlen 和 Bryskin，1992)：铼的加工硬化厉害，以致少许冷轧以后，就必须进行再结晶退火，而高于室温时因其脆化，几乎不能加工，脆化是熔点为 300℃且进入晶界的氧化铼的熔化所致。为避免固有的及杂质诱发的脆化(在旋锻及拉伸临界状态下)的一种方法是挤压，优先地用钽包覆配合。在这样的条件下，

在高达2000℃的温度下挤压能够成功(Witzke和Raffo,1971),但是并未实地应用。

10.2.3 再生

大多数由加工或由用过的零件或部件收集的废料,采用类似于从矿石至粉末生产的化学方法进行转化。粉末冶金生产中收集的高纯废料用最简易的方法回收:作为超合金及钢的高纯合金化材料。如果氧或碳是有害杂质,那么,废料必须在400℃于熔融的氢氧化钠中浸渍。

• p. 599 •

清洁的及再结晶的废料也可用液氮作致冷剂,在低于-40℃的温度经粉碎而回收。可以采用一块抛光了的金属薄板作研磨机内衬使研磨机的铁对回收料的沾污减至最小。这种方法得到的钨粉进一步加工成钨重合金,而钼粉则可用于等离子体喷涂。另一种工艺是利用氮绝热蒸发冷却效应,该工艺称之为"冷流工艺",并且能用于钨。

纯的钨铜及钨重合金可用氧化-还原方法再生得到可直接加工的合金粉末。真空蒸馏可用于回收渗透钨,但很昂贵。

污染了的钽废料,可用机械或化学方法预处理,并进行电弧熔铸或电子束熔炼。

"贵重的"金属铼必需回收。化学处理是一种既定的方法如氧化物的升华。

10.3 纯难熔金属的特性

10.3.1 物理性能

VIa族金属在它们的周期内具有最高的熔点。钨作为最高熔点的金属,只有碳、碳化锆、碳化铪、碳化铌及碳化钽的熔点超过它的熔点。Va和VIa族全部金属均具有b.c.c.晶体结构,铼具有h.c.p.晶格。这些金属中没有一个因改变温度而显示结晶学的相变。对高温应用来说,低的蒸气压,低的氧化物升华温度,高的热导率及低的热膨胀都是重要的性质。表10-2汇集了一些典型的数据。

10.3.2 化学性能

难熔金属尽管因为存在气体而有不同程度的破坏倾向(Chandler和Walter,1968;Inouye,1968),但是,它们对很多化学试剂却有卓越的耐蚀性(Lambert和Droegkamp,1984;Lambert,1990)。Va族金属吸附大量的氢气,并且吸氢后严重脆化。VIa族保持不受影响。在钢中也不存在氢脆效应。

如图10-2所示,在铬表面生成氧化物的速度比在铌、钽或钨表面慢得多。钼和钨在空气中大约于300—400℃开始氧化。钼在600℃以上生成挥发性氧化物并严重挥发,钨在800℃以上,而铼则在300℃以上。

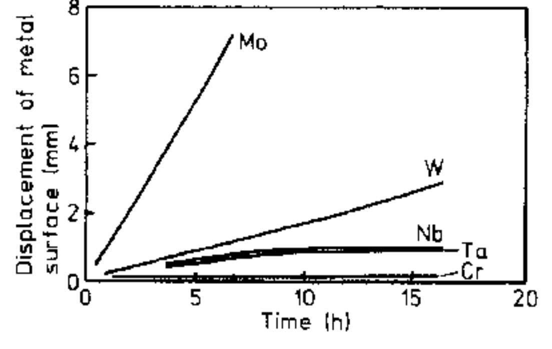


图10-2 难熔金属在空气中于1900℃的氧化(Tietz和Wilson,1965)

通过碳化物的生成温度可确定对气态碳氢化合物和氧化碳的抗力。在 1bar (0.1MPa)[1]高压氮气及氨气的条件下，仅在钨和钼表面生成氮化物。损坏局限于脆性层，在常温下，这种脆性层的生成是很缓慢的。

• p.600 •

通常难熔金属在各种介质(盐水，氢氧化钠溶液)中是耐腐蚀的，但是，Va 族难熔金属其性能却是突出的。在稀的非氧化性酸中它们的稳定性良好，但氧化性酸则严重地腐蚀金属，特别是钼。所有难熔金属都被氢氧化钠和氢氧化钾腐蚀，在有氧化物质存在时更甚。它们对固态金属及金属熔体(如氧缺乏时液态碱金属)的耐蚀性通常是好的。它们对玻璃及石英熔体的突出耐蚀性是其广泛用于玻璃工业的原因。在所有的玻璃中抗腐蚀的优胜者是含百分之几的玻璃相容硅的 Mo-Si 合金(Eck，1984)。对所有矿物燃料灰粉中都有的五氧化二钒这种介质的耐蚀性，与传统的材料(如镍基超合金)相比铬是最好的。

难熔金属都是无毒的(Goyer，1990)，但是，它们的化合物则具有不同程度的毒性。特别是钒的活性足以使其轻易地转变为有毒化合物。人们已知铌和钽的生物相容性是极好的，建议将其用于外科移植(Schider 等.，1985；Zitter 和 Plenk，1987)。

• p.601 •

10.3.3 再结晶行为

难熔金属的再结晶图显示的晶粒尺寸，变形程度以及使用温度之间的相互关系都与其它金属的相类似(见 Tietz 和 Wilson，1965；Benesovsk，1979)。表 10-2 包含纯难熔金属近似的再结晶温度。图 10-3 至 10-5 给出了始、末再结晶温度及其与时间的相依性。纯金属的再结晶温度取决于它们的实际纯度，即取决于晶界偏聚。某些合金化的影响表示于图中，并将在以下(章)节进一步评述。

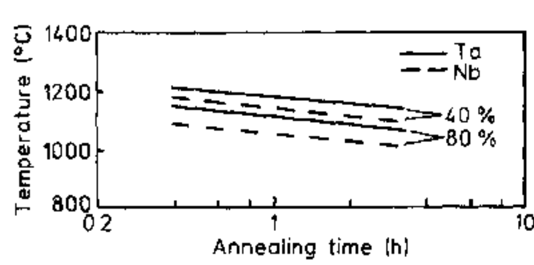


图 10-3 不同变形量的铌和钽的完全再结晶条件(Pionke 和 Davis，1979；Lupton，1991)

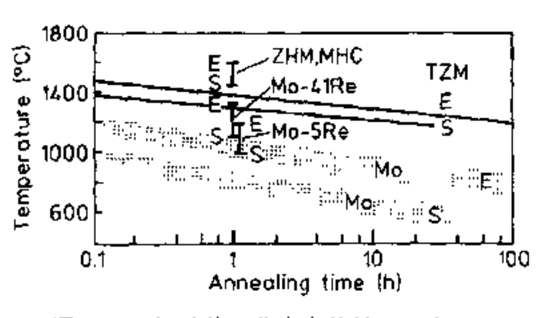


图 10-4 钼及其一些合金的始(S)、末(E)再结晶温度(Eck，1979)

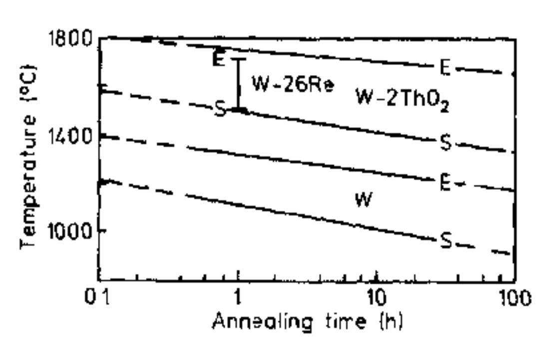


图 10-5 钨及其一些合金的始(S)、末(E)再结晶温度(Eck，1980)

1) 原文误为 100MPa。——译者注

表 10-2　纯难熔金属的重要物理性能及室温力学性能

性能	Va 族			VIa 族			VIIa 族
	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Re
晶体结构	b. c. c.	b. c. c.	b. c. c.	b. c. c.	b. c. c.	b. c. c.	h. c. p.
密度(g/cm^3)	6.1	8.6	16.6	7.2	10.2	19.3	21.0
熔点(℃)	1920±20	2470±20	3000±30	1920±20	2620±20	3380±20	3180
线性热膨胀系数 $\alpha=(dl/dT)/l(\times10^6)$	8.3	7.6	6.6	6.2	5.3	4.6	8.4
20℃时电阻($\mu\Omega m$)	0.19	0.14	0.12	0.12	0.05	0.05	0.17
近似填隙溶解度($\mu g/g$),20℃ C至H	10^3—10^4	10^2 10^4	70 4000	0.1—1	0.1—1	<0.1	<3000
再结晶开始温度(℃)(1h 退火)	650	750	1100	700	800	1150	900
弹性模量(GPa)	130—150	100—120	180—190	220—280	320—360	390—410	470
泊松比	0.37	0.40	0.34	0.21—0.28	0.30	0.30	0.29
维氏硬度,HV10 再结晶(min.)	70	80	80	100	150	350	250
加工态(max.)	200	200	200	300	500	650	580
最小的 UTS(MPa) 再结晶	300	300	300	300	550	480℃ 600	1070
DBTT(℃),挠曲 再结晶(min.)	−100	−200	−269	+200	−20	+400	

10.3.4　重要的力学性能

特征强度和硬度数据列于表 10-2。图 10-6 至 10-8 表示再结晶的纯难熔金属的力学性能。这些图的主要特点是在低温范围内 VIa 族金属延展性的缺乏(即零断裂伸长率);它们过早地以脆性方式断裂,以致不能发挥其应比 Va 族金属高的强度的潜力。在某一温度下,由延性向脆性行为的变化(延-脆转变温度,DBTT)在 10.7.6.1 节讨论。在 200 和 800℃之间的中等温度范围内,Va 族金属的强度曲线出现峰值(见 10.7.5.2),它在 VIa 族金属应力水平之上(像原文中那样,这些峰从图 10-7 中都被删除,"以避免混乱")。与这些峰值相对应,在伸长曲线上出现轻微的最低值。纯铼的 UTS 优于所有其它难熔金属。图 10-8 中的断裂韧性曲线也反映延-脆转变行为。

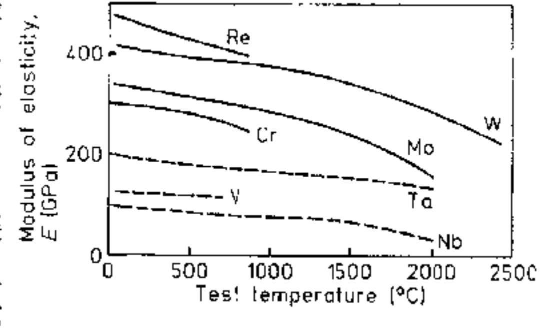


图 10-6　难熔金属的弹性模量与温度的关系
(Tietz 和 Wilson, 1965; Lambert, 1990)

· p. 602 ·

纯难熔金属的蠕变性能可以用应力断裂曲线图来证明。图 10-9 显示非合金的铌和钽的低的抗蠕变性能,它与镍基超合金相差不大(该图也表明通过合金化改善蠕变强度的潜力)。图 10-10 比较了试验温度为 700—

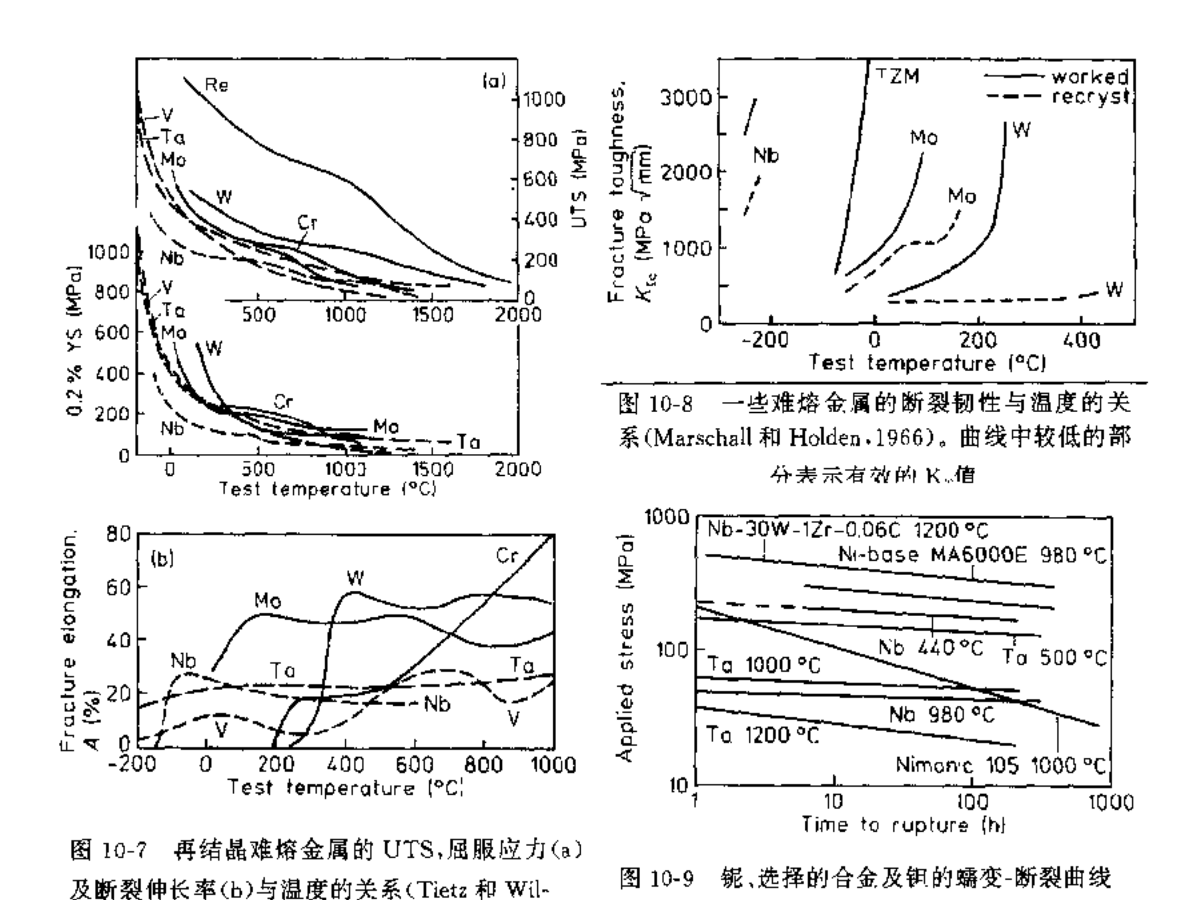


图 10-7 再结晶难熔金属的 UTS，屈服应力(a)及断裂伸长率(b)与温度的关系(Tietz 和 Wilson，1965；Lambert，1990)

图 10-8 一些难熔金属的断裂韧性与温度的关系(Marschall 和 Holden，1966)。曲线中较低的部分表示有效的 K_{Ic} 值

图 10-9 铌、选择的合金及钽的蠕变-断裂曲线(Lupton，1991)

1200 C时，不同纯度的铬与钨的蠕变。钼、钨及它们的合金的蠕变性能示于图 10-11 和10-12，图中给出使用应力和试验温度之间的关系，导出该温度下的寿命为 75000h(8.6 年)。

• p. 603 •

钼及钨很少在高周疲劳条件下使用。已有的数据很少并由于试验条件不一致，所以进行比较是困难的(Gold 和 Harrod，1979)。

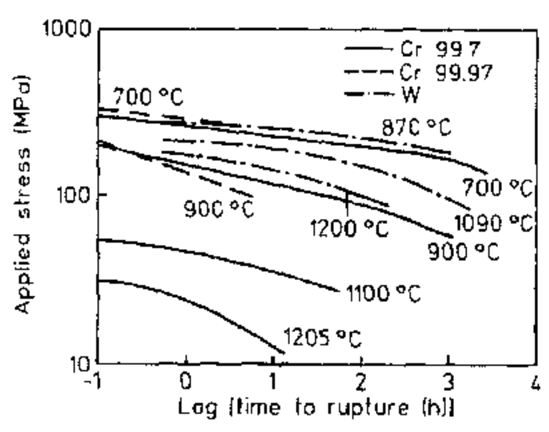


图 10-10 再结晶的铬和钨在不同温度试验的蠕变-断裂曲线(Tietz 和 Wilson，1965；Eck 等，1991)

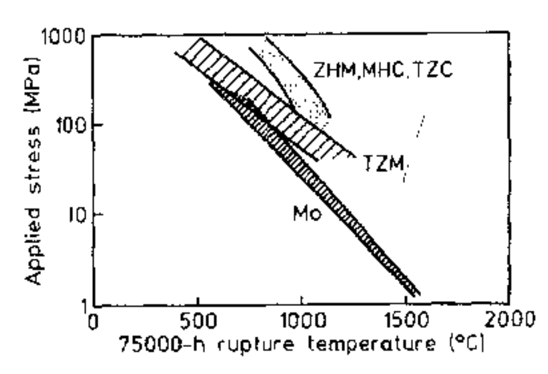


图 10-11 变形的及应力消除了的钼及其合金的蠕变-断裂行为(Hagel 等，1984)。在研究过程中纯钼再结晶

为了强化纯金属，只有应变硬化及晶粒细化可以利用。加工时，加热温度应当低至不足以诱发再结晶，但实际上，对始于 1400℃的加工温度及中间退火时，钼常常发生再结晶。因此，对高达 90%的塑性变形，强度的增加是缓慢的(图 10-13)。塑性变形高于 50%时，一种正效应是高的断裂伸长率。低于 50%时，由烧结坯带入的细孔仍然存在，它恶化了延展性。钨是在低于其再结晶温度下进行加工的。

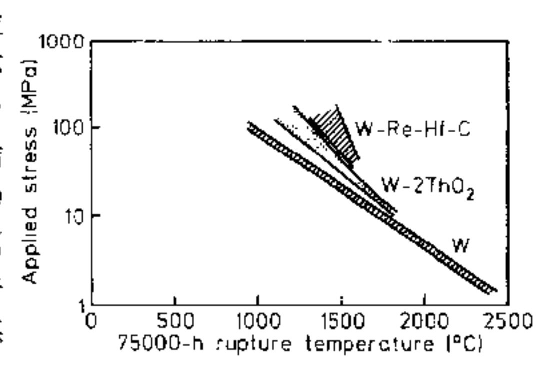


图 10-12　再结晶的钨及其变形的和应力消除了的合金的蠕变-断裂行为(Hagel 等，1984)

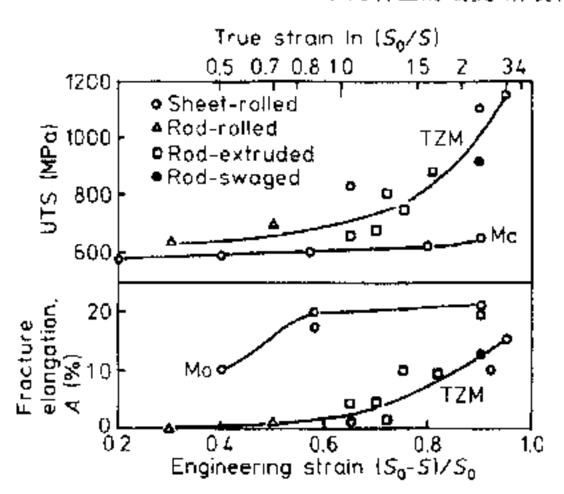


图 10-13　钼及 TZM 在室温试验的强度和断裂伸长率与烧结坯塑性变形方式及变形程度的函数关系(Eck，1979)

10.4　难熔金属合金的组织及性能

金属的合金化可能有不同的目的：改善物理和化学性能，或力学性能尤其在高温下长期使用的力学性能。虽然可工业化的合金数目是少的(见表 10-3)，但是，对难熔金属来说，用于实现这些目的的技巧也许比其它金属材料有更多变化。难熔金属合金尚无规范，因此，存在“合金范围”而不存在精确确定的合金成分。

• p. 604 •

就所有其它金属而论，加工硬化是提高强度的最基本方法。在图 10-3 和 10-4 中给出了图例，这些图例对于所有的难熔金属加工的 DBTT 应当是类似的。图例表明，强度随塑性加工而提高(即“冷加工”，因为这些合金开始变形的温度大约是 1300—1400℃，这低于再结晶温度)。乍看来似乎在室温及其它低温测定的断裂伸长率随进一步加工而提高，与强度提高同时发生。这可在一定程度上用 DBTT 的变化进行解释。按照图 10-14，经 50%变形时，这种合金的 DBTT 是 300℃。经 50%变形并在 300℃试验的材料因此变为可延展的。随着冷加工的进行，断裂伸长率进一步提高似乎是由于特种形变热处理的影响(见

10.7.5.4 节)。试验温度高出 DBTT 很多时,根据预料,随着变形的发展,断裂伸长率降低而强度提高。

表 10-3 重要的工业合金及其应用

合金	典型性能	典型应用
钒合金		
V-(5-30)Ti-(5-15)Cr	高强度,好的强度/比重关系,好的耐蚀性	航空和航天应用,太空应用;核引擎
铌合金		
Nb-1 Zr Nb-10Hf-1Ti	高强度,好的强度/比重关系	太空应用,核引擎
Nb-10W-10Hf-0.14C		
Nb-10W-2.5Zr		
Nb-28Ta-10W-1Zr		
钽合金		
Ta-(2.5;7.5;10)W	好的耐蚀性,高强度	化工设备
Ta-8W-2Hf		
Ta-10W-2.5Hf-0.01C		
铬合金		
Cr-(40-75)Cu	好的耐电动磨损,好的电导	真空电接触合金
钼合金		
掺(KS-)Mo	高的再结晶温度,拉长的再结晶晶粒,在 20℃可延展的,抗蠕变	丝、板及 1600—1800℃时防热箔
固溶体		
Mo-0.05Co	低的 YS-对-UTS 比	灯泡及电子管丝
Mo-(5-30)W	耐液态锌腐蚀	材锌生产工业
Mo-(5;41)Re	最高的延性,最高的强度,电动势	高温热电偶;焊接构件
弥散强化合金		
TZM Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.05C	高强度,高延性(MHC	结构材料,等
MHC Mo-1.2Hf-0.06C	和 ZHM 可时效硬化)	温锻造工具
ZHM Mo-(0.4-0.7)Zr (1.2-2)Hf-(0.15-0.25)C		
ODS 合金(Mo-0.7La_2O_3)	高的再结晶温度,拉长的再结晶晶粒,在 20℃可延展的,抗蠕变	用于 1200—2200℃时结构材料
多元合金		
M25WH(Mo-25W-1.2Hf-0.06C)	在高温时最高的强度;	用于 1200—2200℃
ODS-ZHM-1Y_2O_3	低温时脆性;在高	时结构材料
ODS-ZHM-1La_2O_3	温时高强度及抗蠕变	
钨合金		
掺(AKS-)W	高的再结晶温度,拉长的再结晶晶粒,在高温时高强度及抗蠕变	灯泡丝,喷涂丝
掺杂的 W-1ThO_2 掺杂的 W-2ThO_2	同上,低电子逸出功	电子发射极(板)

续表

合金	典型性能	典型应用
W-(3-5)Re	低温延性,高强度,电动势	X-射线靶,热电偶丝
W-(10;25;26)Re		
W-10Ti	扩散势垒	半导体溅射靶
氧化物弥散强化(*ODS*)合金		
W-(1-4)ThO_2	低电子逸出功,好的机械性能,高强度	TIG 焊接电极,等离子体发生器
W-0.0ZrO_2	同上,但没有含	W-ThO_2 合金
W-(2-2)CeO_2	ThO_2 合金的放射性	的替代材料
W-(1-2)La_2O_3		
重合金		
W-7Ni-3Fe	室温时可延展的,	X-和 γ-辐射屏
W-5.5Ni-2.5Fe	优良的机械性能,可加	蔽,平衡锤,高惯
W-3.4Ni-1.6Fe	工硬化,高密度(比重)	性材料,火炮穿头
W-2Ni-1Fe		
W-7Ni-2.5Cu	Ni-Cu 粘结剂无铁磁性	
W-5Ni-2.5Cu		
W-3Ni-1.5Cu		
电接触材料		
W-(10-50)Cu	室温时可延展的,优良的	高压触头,焊接电极
W-20Cu-1Ni	机械性能,可变形,好的	
W-(20-50)Ag	电导,好的耐电动磨损	

在这一章的图中,加工材料的力学性能不打算直接比较。某些合金是以棒、板或丝等等形式择优生产,因此,取决于其未来应用,有各种不同的实际的冷加工程度。应变速率没有表明也是一些图的缺点,但是,预计应变速率大多在 10^{-4}—$10^{-3}s^{-1}$范围内。

• p. 606 •

10.4.1 替代型合金

钒合金只是最近才被开发。与铬,铌及钛组成的二元合金已试制成功,但是,单相的三元合金好象更符合高强度及好的耐腐蚀的要求(Harrod 和 Gold,1980)。

一种高强铌基合金的高温性能示于图 10-15。为所有这种合金所共有的是在 500 和 1000℃之间延展性最小,与 UTS 随升高温度而缓慢减小相对应。

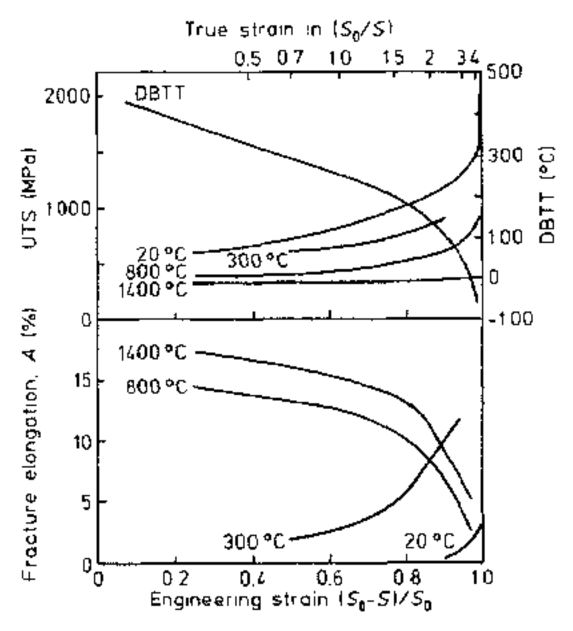


图 10-14 不同温度测定的 W-2ThO_2 的强度和断裂伸长率以及 DBTT 与烧结坯塑性变形程度的函数关系(Bildstein 和 Eck,1977)

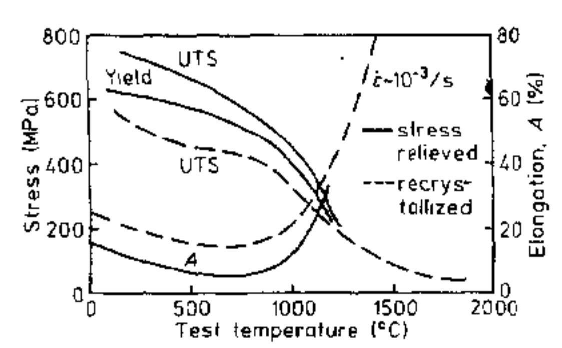


图 10-15 Nb-28Ta-10W-1Zr 的抗拉性能与试验温度的函数关系(Gerardi,1990)

对电灯及电子工业用细丝而言,只含 500μg/g 钴的钼合金是最重要的材料。在 1100 和 1200℃之间热处理有了改善,即显著地降低 YS 对 UTS 之比,因此,例如,为灯泡生产的细丝的卷绕螺旋变得更为有利。钨钼合金因其突出的长期耐液态锌腐蚀是值得注意的(Eck,1978)。

钼铼及钨铼合金因其高温强度及低温延性以及优良的焊接性及腐蚀行为而著称。添加铼也提高再结晶温度(图 10-4 及 10-5)。添加少量铼或多或少地改善性质,但是,必需避免铼含量太高,由于出现 σ 相,而它引起脆化。图 10-16 示出了 Mo-(1;5;41)Re 与非合金钼的热强度的比较。按照图 10-17,热处理改变了力学特性。热处理温度即使升至 2200℃,强度及延展性都优。当接近 1200℃退火时,所有合金的伸长率都有一最大值。对于 Mo-41Re 其 DBTT 总是低于 −70℃及高于 −180℃。图 10-18 显示了加工的 W-(10;26)Re 合金的 UTS 及伸长率。W-26Re 实际上在室温下是可延展的,而且,高于室温时,两种合金的强度将近是纯钨的 2 倍。W-26Re 在几乎达到 300℃热处理基本上没有减小 UTS 而保持好的室温延展性(图 10-19)。W-10Re 合金在 1400℃退火显现的峰值,对 W-5Re 合金细丝在图 10-20 中极其显著。

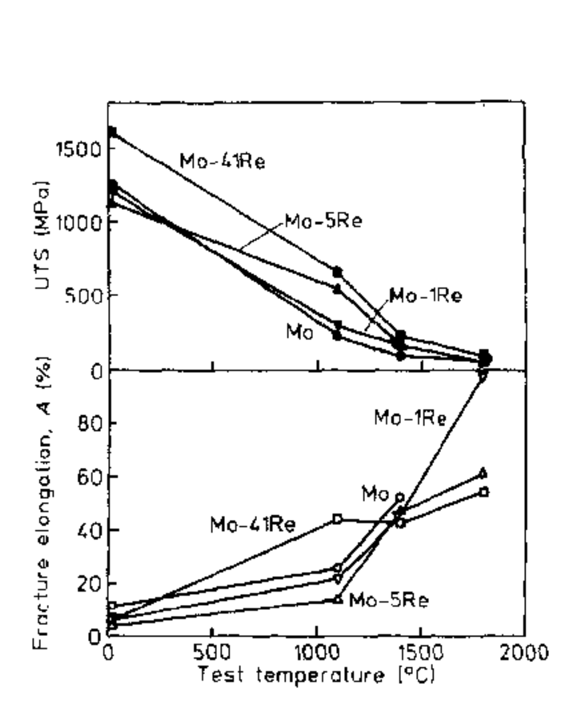


图 10-16 1mm 厚的加工的 Mo-Re 片材的抗拉性能随试验温度而变的函数关系(Eck,1985a)

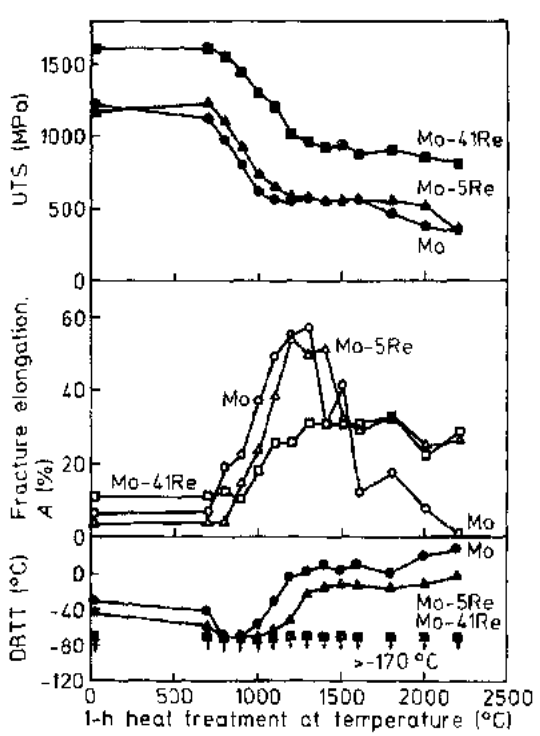


图 10-17 退火对图 10-16 所示同一材料的 Mo-Re 片材的室温抗拉性能及 DBTT 的影响

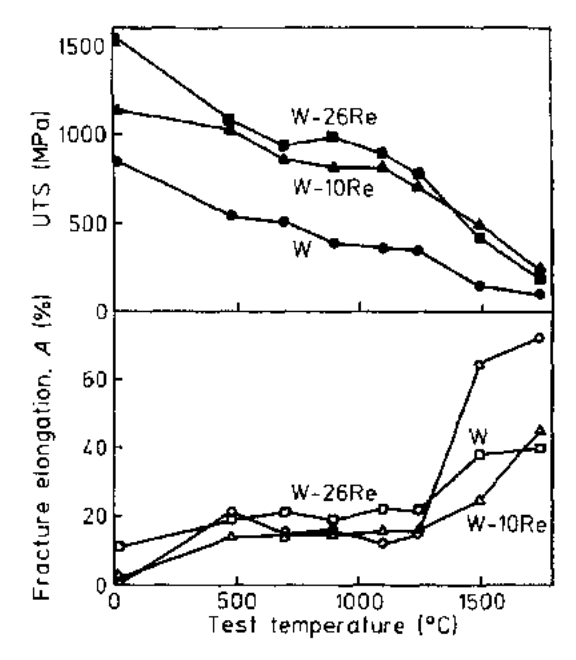


图 10-18 75%变形的 W-Re 圆片径向抗拉性能与试验温度的函数关系(Eck 等,1988)

· p. 608 ·

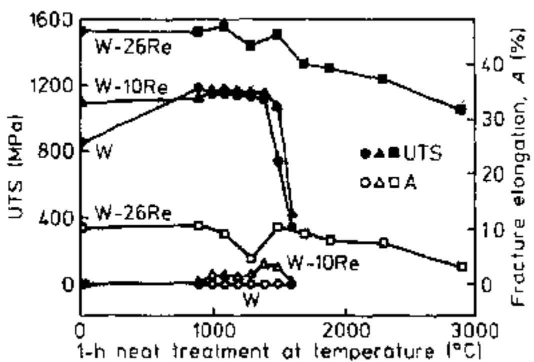


图 10-19 退火对图 10-18 所示同一材料室温抗拉性能的影响

10.4.2 掺杂钨和钼

早期用于白炽灯的纯钨丝,当其在高温使用时再结晶并形成一种晶界垂直于丝轴的“竹节”结构,因完全脆化及“下垂”而破坏。AKS-掺杂钨避免了这种破坏形式,这种钨是在 70 多年以前偶然地首次生产,并为了用于 2500℃以上而作了改进(Pink 和 Bartha,1989)。“掺杂剂”是在氧化物被还原之前掺入其中的。一种典型的掺杂剂是所谓的“AKS”掺杂剂,它是铝、钾和硅化合物的混合物。还原以后,这些元素都混入钨粉颗粒中。铝和硅在随后洗涤时被排除及烧结时被挥发,在烧结棒中仅仅残留最大量为 50—100μg/g 的元素钾。由于钾在钨中是不溶的,所以它最终被封入气泡中(直径小于 0.1μm,并且只有通过高于 1900℃退火粗化后才看得见,见图 10-21),这是导致特别拉长和搭接的再结晶晶粒(图 10-22)的主要原因。通过钾泡强制形成拉长晶粒的机理以及钾泡怎样改善强度和延展性的问题,在 10.7.4 节、10.7.5.3 节、10.7.5.5 节和 10.7.6.2 节论述。由于下垂不再是一个难题,所以这种材料也称为“不下垂”钨。这种丝材都是拉伸至 5—15μm 的直径,而且获得大约 5000MPa 的 UTS。

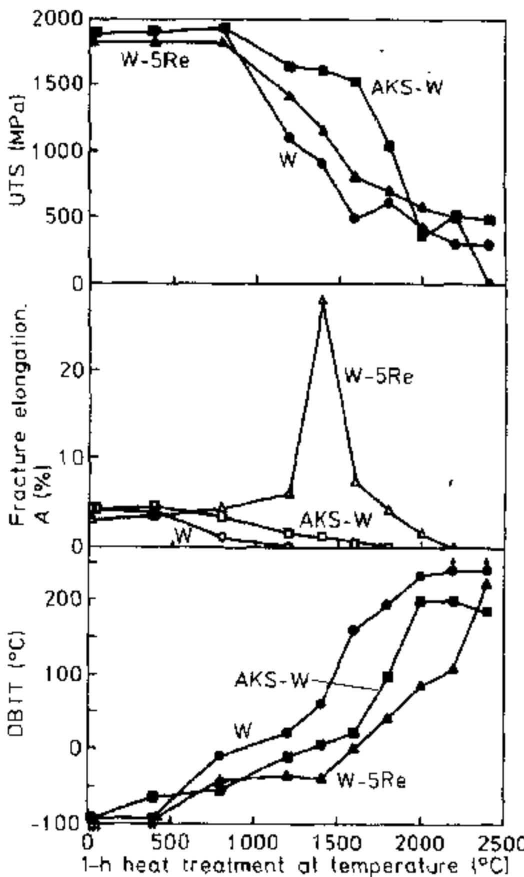


图 10-20 热处理对 0.6mm 的钨,掺 AKS-钨及钨铼合金丝材的室温抗拉性能和 DBTT 的影响(Bildstein 和 Eck,1977)

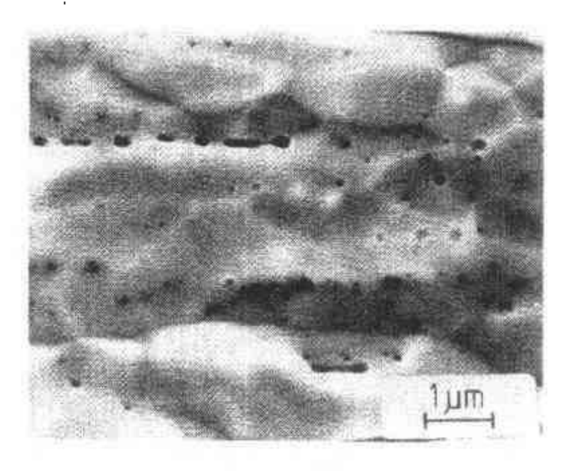


图 10-21 在变形程度为 87%及 1700℃退火 5min 的 AKS-掺杂棒中钾泡的 SEM 照片 (Courtesy of S. Yamazaki)

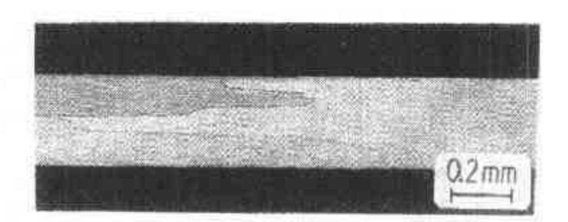


图 10-22 直径为 180 μm 再结晶的 AKS-掺杂钨丝的显微组织(Courtesy of H. Yamamoto)

对于钼，用钾、硅掺杂(金属组织内残留 150—300μg/g 钾，500—900μg/g 硅及 300—500μg/g 氧，见表 10-1)具有类似的效果(Eck，1974，1979；Fukasawa 等.，1985)。由于这种掺钾、硅的钼是在比钨的烧结温度更低的温度下烧结，所以少量的添加剂可以变形的氧化的钾-硅化合物形态残留。

• p. 609 •

作为热处理温度的函数，从给出的强度，伸长率及 DBTT 图中可明显地看出掺杂钨的再结晶始于 1600—2000℃，掺杂钼则为1600℃(图 10-20 及图 10-23)。据图 10-24，DBTT 随着丝材逐步的拉伸而下降，DBTT 也随晶粒纵横比 f(晶粒长宽比)的增加而下降。

在很高的温度时(钼为 1800℃以上，钨则为 2800℃以上)产生气孔，并且气孔是由于硅酸盐或当被封入的钾的蒸气压足以膨胀材料时过大的气泡粗化所引起的。

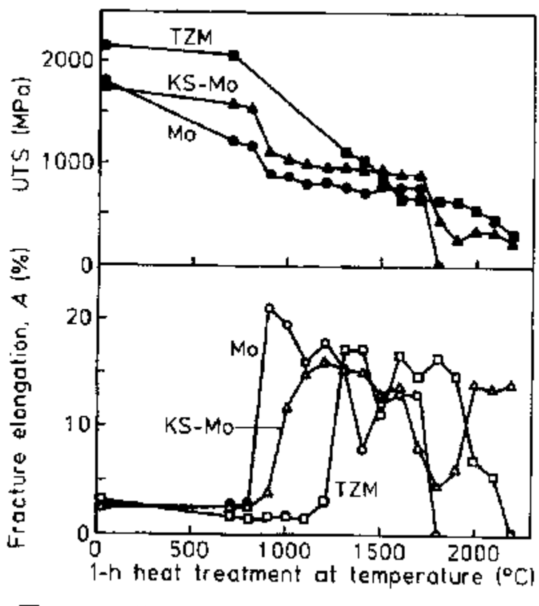


图 10-23 热处理对 Mo，TZM 及 KS-掺杂钼丝室温抗拉性能的影响

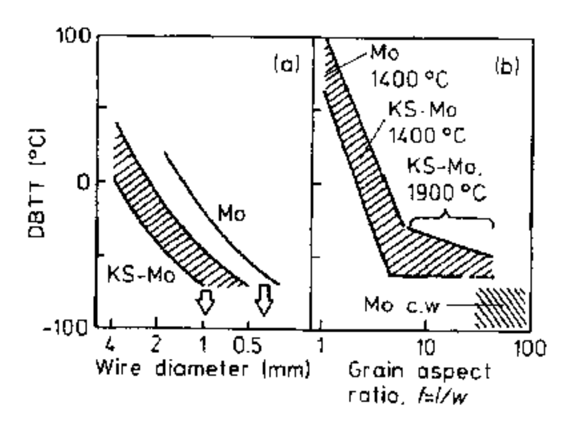
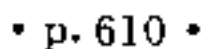


图 10-24 再结晶的掺 KS-钼丝的 DBTT：(a) DBTT 与上述冷加工程度的关系(Eck，1980)，(b)DBTT 与再结晶的 1mm 板材的晶粒纵横比的关系，与冷加工(C. W.)钼的比较(Pink 和 Sedlatschek，1969)

另一类材料，仅仅最近才推广的钼的ODS合金，也在再结晶后形成一种拉长的晶粒结构。与AKS掺杂或KS掺杂材料相比，这种结构在一种Mo-2La_2O_3板中发现，例如，在比较低的变形程度时，在2mm厚的板材中就已完成(图10-25)。完全再结晶的温度提高到1600—2000℃。这些合金在高于2000℃使用，没有因为气孔形成而破坏。因为它们是真正的弥散合金，将在下一部分进行论述。


• p.610 •

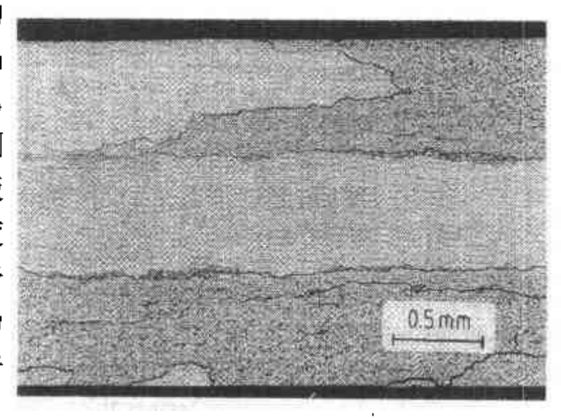


图10-25　在2300℃再结晶的2mm厚Mo-2La_2O_3板材的显微组织

10.4.3　弥散强化合金

弥散的作用除了直接强化以外，另一个作用是延迟再结晶，由图10-4及图10-5明显可见。因此，弥散间接地改善高温强度。

最重要的难熔金属弥散合金是钼合金，尽管它们占全部钼合金的量估计不超过5%。强化剂是钛，锆及铪的碳化物，从而通常用(但不统一)TZM，ZHM及MHC缩写("M"表示钼基体)。TZM是最广泛应用的合金。

碳化物弥散强化的钼合金常常在中等温度使用，优先地在800和1000℃之间使用。图10-26表示，TZM在900℃时间超过3年时的蠕变试验的结果。当它们被剧烈地冷加工及在低于再结晶时，它们的蠕变强度是最好的。再结晶的TZM独特行为作了报道；曲线并非单调地随时间而下降，而在中等应力时有一逆向趋势。

TZM对时效处理的反应太小，以致于没有工业价值。新近开发的诸如MHC及ZHM合金(它们的成分见表10-3)可通过时效达到最大的强度及伸长率。蠕变试验的结果列于表10-4。图10-27表示了轧制的MHC薄板的卓越强度和伸长率，这种板材是在1200℃进行间歇的2h应变时效及每轧制变形30%后进行热

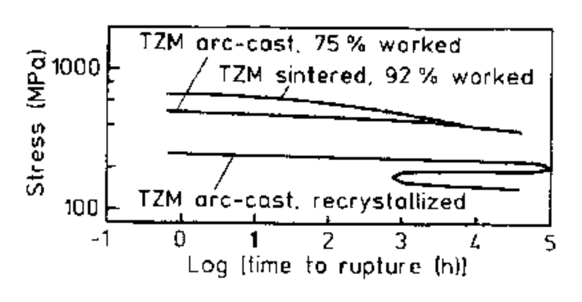


图10-26　在He气氛中于900℃试验的TZM的蠕变-断裂曲线(Eck,1979)

表10-4　钼合金的稳态蠕变速率

(Eck,1989;Eck和Tinzl,1989)

合金	温度(℃)	应力(MPa)	速率(h^{-1})
KS-Mo	1800	10	5×10^{-5}
Mo-1La_2O_3	1800	10	2.2×10^{-4}
Mo-1Y_2O_3	1800	10	$<5.2\times10^{-6}$
未时效			
MHC	1100	450	4.2×10^{-3}
ZHM	1100	450	2×10^{-3}
时效[a]			
MHC	1100	450	4×10^{-4}
ZHM	1100	450	1.1×10^{-4}
ZHM-1CeO_2, ZHM-1Y_2O_3, ZHM-1La_2O_3, ZHM-1ThO_2	1100	450	$<10^{-5}$

a. 三次每30%变形后进行1200℃，2h时效。

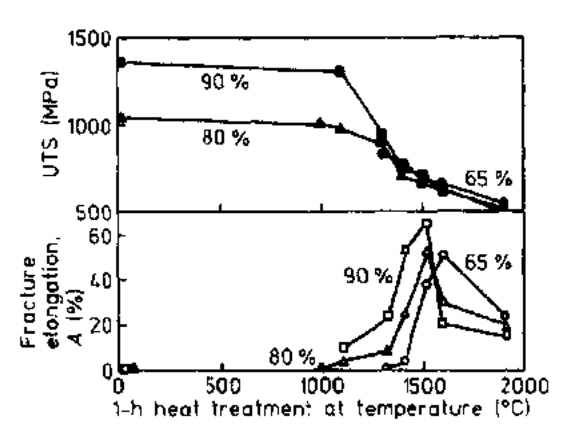


图 10-27　热处理对三次不同变形程度以后的形变热处理 MHC 板的室温抗拉性能的影响（Eck 和 Tinzl,1989）

处理的三种不同总变形程度的板材（Eck 和 Timzl,1989）。为得到一种可延展的 MHC 薄板，在 1500℃,1h 最终热处理（见图 10-27）是标准的工艺规程。假如实际变形超过了 75%——这个对完全致密薄板是最小的变形量，那么室温强度仍然是高的。可以预料，再结晶温度随变形程度增加而下降，因而为了得到最大延展性，热处理温度降低了。

· p. 611 ·

就 Mo-(1.8-2.1)Hf-(0.6-0.7)Zr-(0.23－0.27)C 合金而言，当 Hf-Zr 碳化物浓度高时(2.6wt%—3wt%)，通过变更时效参数（见表 10-5），可能在选定的使用温度下，选择控制最大强度及高延展性。每 30%压下量以后，如果 ZHM 在 1200℃应变-时效 2h，可以获得 950℃时的强度为 750MPa。每 50%压下量以后，通过 1200℃,8h 的应变-时效，可以获得在 1450℃的最大强度及 15%的室温伸长率。

图 10-11 及 10-12 包含弥散钼合金更多的蠕变数据，图 10-33 也是如此，以便与钨，铌及钽合金比较。ZHM 及 MHC 在 1100℃的数据列于表 10-4。

ODS 钼合金是采用 La_2O_3，CeO_2 或 Y_2O_3 等稀土氧化物掺杂（Eck,1989；Endo 等.,1989；Leichtfried 和 Wetzel,1989）。稀土氧化物在金属氧化物被还原之前加入或者致密化以前加到金属粉末中，其量为 0.3wt%—4wt%。基础合金是 ZHM 时，添加这些氧化物，导致形成例如由 Y-Hf-Zr 氧化物构成的多元相（Yin 等.,1992）。热处理以后稀土氧化物改善了室温的强度，尤其是延展性，但它们可能是 1400℃以上晶间破断的原因。表 10-4 及 10-5 给出 ODS 钼的强度及优良延展性的例子。ODS 钼已成为 K-Si 掺杂钼的代用品。

· p. 612 ·

像用于钼一样的原理，钨可以通过弥散强化，但合金中有小的变化（见表 10-3）。已用了一些时候的一类弥散合金是含 1wt%—4wt%ThO_2 的含钍钨。二氧化钍使再结晶范围提高至 1300—1500℃。它改善强度性质及延展性（见图 10-14）。由于二氧化钍降低电子功函数，因此，在电子必须易于发射的所有情况下，这种合金是受欢迎的材料。在高温下使用时，二氧化钍被钨还原，并且，钍扩散到表面，形成一种几个原子层厚的薄膜，它是促进电子发射的主要原因。含钍钨的缺点是它的放射性。由于这个原因，用稀土氧化物的 ODS 钨合金已成为 W-ThO_2 的代用品。

一项最新的开发成果是以 TiO_2 及其它氧化物弥散强化的 DOS 铌，曾经建议将其用作人体移植（Schider 等，1985；Gennari 等，1989）。

10.4.4　多元合金

将替代合金化与弥散硬化结合能实现性能的进一步改善。最常见的这类合金列于表 10-3。

Va 族金属都是通过碳化铪，氮化铪及氧化铪来强化，并且通过钨，锆，铪的溶解强化

提高了这种强化的作用(表 10-3)。

某些这种多元合金可以形变热处理,以使其强度进一步提高(参阅表 10-4 及 10-5)。在 M25WH 的情况下,向 MHC 中添加 25wt%W 使 UTS 提高到一个水平(在 1450℃时,约为 750MPa),这一水平尚无其它材料超过,但是,这种合金在低温下是脆的。

弥散强化钼合金,通过添加稀土氧化物如 ZHW-1Y_2O_3(Eck,1989),实现了中温和高温应用性能的最优组合(参阅表 10-4 及 10-5)。含 1wt%CeO_2,La_2O_3 或 ThO_2 的合金在高温时的稳态蠕变速率也降至小于 $10^{-5}h^{-1}$(表 10-4)。

表 10-5 通过时效改进高碳化物浓度的 ZHM 及 ODS-ZHM 的 UTS 及断裂伸长率 A(Eck,1989;Eck 和 Tinzl,1989)

合金	间歇的(I)和最终的(F)热处理	20℃		950℃		1450℃	
		UTS (MPa)	A (%)	UTS (MPa)	A (%)	UTS (MPa)	A (%)
ZHM	(I+F) 1200℃ 2h	1000	2	750	8	220	24
ZHM	(I+F) 1200℃ 8h	1050	15	720	8	470	18
ZHM-1Y_2O_3	(I+F) 1200℃ 2h			820	5	350	19
ZHM-1Y_2O_3	(I) 2000℃ 1h						
	(F) 1500℃ 1h			650	5	530	9

多元钨合金综合铼和铪碳化物的优点(图 10-12)。W-Re 形成的合金如 W-(3-5)Re 可掺 AKS 使之再结晶后形成一种拉长的晶粒结构,因而由于优良的耐冲击而开创新的应用领域。作汽车灯泡丝使用时,掺杂 W-3Re 丝达到 3000h 的寿命,而未掺杂的则仅有 1000h(Ogura 和 Hayashi,1991)。

10.4.5 难熔电接触合金

• p. 613 •

将分散的金属例如像铬,钼或钨与银或铜混合的目的在于形成电触点材料。于是,在常规金属中不可共存的某些性质被优化了:高的电导率、热导率、高的耐化学腐蚀、对于耐焊穿及烧蚀有好处的高熔点、好的机械强度以及易于机械加工(Goetzel,1984;Slade,1986;Shen 等.,1990)。这些材料曾被称为"伪合金",因为严格说来,它们不是合金。它们的组元彼此不发生反应,或许只有界面上的一微小层例外。

工业 W-Cu 及 W-Ag 组分范围为 10wt%—60wt%Cu 及 20wt%—50wt%Ag。用低含量的银或铜(小于 15wt%)进行合金化只能通过 P/M 来实现。难熔金属骨架首先通过压制和烧结生产。然后,将液态银或铜渗进内连孔。最佳尺寸的孔是重要的,因此,毛细管力不会被摩擦力所抵消。氧化物层可能延缓渗透。几百 μg/g 的微量杂质也会有影响,如镍改善渗透,而硅则抑制渗透(Danninger 和 Lux,1991)。

含大量或过量(>50wt%,即 65Vol%)铜或银的触头材料用不同方法生产。两种粉末的混合物经压制,并在低熔点组分的熔点温度以下于固态烧结。在这样的结构中,难熔金属组元不形成连接的骨架。与渗透骨架相反,当在铜或银的熔点以上加热时,合金将被破坏。如此固态烧结的 W-Cu 合金其密度接近 92%理论密度。通过高温下的塑性变形,可进一步地致密化。

渗透材料的一种典型显微组织示于图 10-28。W-Cu/Ag 及 Cr-Cu 合金的性能于表 10-6 中作了对比。那些含银的接触合金具有优良的抗氧化性。含铜的接触合金成本虽低,

但只能用于非腐蚀性环境。具有钼骨架的触头更容易氧化，并更快为电弧腐蚀。通过冷轧获得加工硬化的薄板材料或通过软相的溶解进行强化能够提高复合材料的强度。

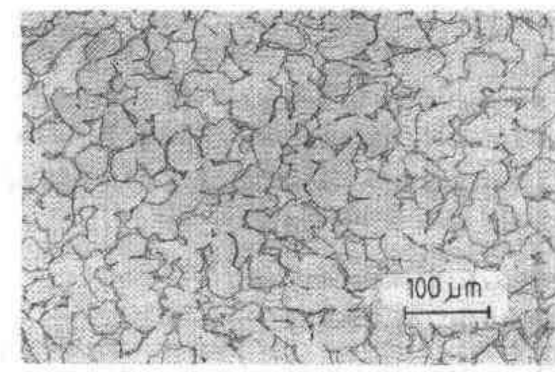


图 10-28　用 30wt%铜渗透的钨的显微组织

碳基材料开发之前，这种复合材料的另一个方面的应用是作为推进器喷咀及热屏蔽，俩者都是在接近高熔点组元的熔化温度下工作的(Goetzel 和 Lavendel，1965)。在高的温度下工作时，低熔融相会挥发，这就冷却了高熔融组元并延长了使用寿命。

通常含 20Vol%孔隙并用铝酸钡渗透的多孔钨用于电子发射，因为，通过降低功函数，增强了电子逸出。

表 10-6　接触合金的性能

性能	接触合金				
	W-20Cu	W-35Cu	W-20Ag	W-35Ag	Cu-25Cr
密度(g/cm³)	15.4	13.5	15.6	14.0	8.3
杨氏模量 E(GPa)	230	185	210	135	
布氏硬度 HB10	180	130	180	100	110
20℃时 UTS(MPa)	400—460	340—380	240—470	300	340
平均线性热膨胀系数 $(n\times10^{-6}/K)$	8.5		8.7		13.5
比电阻(μΩ·m)[1]	0.050	0.038	0.050	0.040	0.040
热导率[W/(m·K)]	134	155	138	154	235

1)原文译为 μΩ。——译者注

10.4.6　钨重合金

· p.614 ·

像 X 射线及 γ 射线的高效衰减，好的电导率，低的电腐蚀和可焊性以及高比重性质使得钨在某些应用中成为受到欢迎的材料(见表 10-3 及 10-10)。在钨是主要组分的“重合金”中(Edmonds，1991)，如果未解决钨的内在脆性，所有这些性质可能被剥削。正常的烧结后重合金具有理论密度(见 10.7.1 节)。它们易于机械加工，甚至易变形。

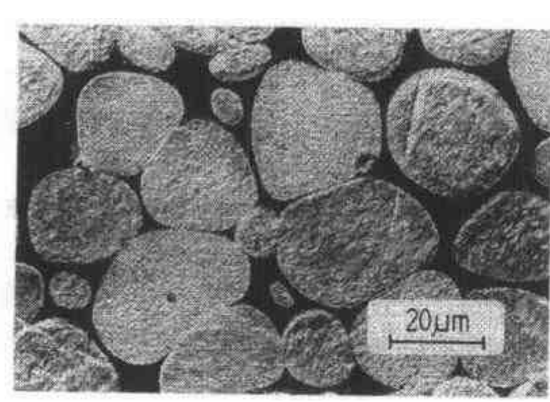


图 10-29　含 7wt%Ni 和 3wt%Fe 的钨重合金的显微组织(Courtesy of H. Danninger)

重合金主要是 90wt%—98wt%W 与 Ni/Fe 为 1：1—4：1(或许 7：3，因为这种成分使基体能沉淀硬化)的镍及铁的 f.c.c. 粘结相的合金。镍改善力学性能，但以铜取代铁(Ni：Cu＝3：2—4：1)的合金具有更好的电导率，并且没有铁磁性。为改善强度及延展性，曾经采用其它的合金化金属，但都未获得实用价值。

钨重合金的显微组织由嵌入粘结基体的

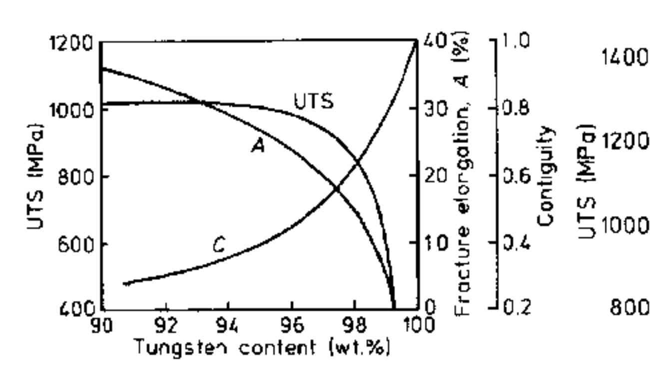


图 10-30 钨重合金的室温强度和断裂伸长率的最佳值及其与接触因素(见 10.7.5.7 节)的关系(Edmonds,1991)

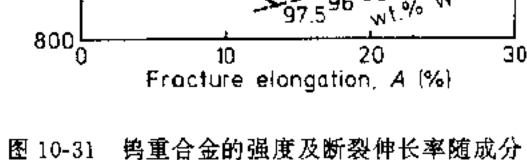


图 10-31 钨重合金的强度及断裂伸长率随成分及变形程度的变化(Penrice,1984)

圆形的钨"球体"组成。(见图 10-29)。强度及断裂伸长率的典型数值列于表 10-7 及图 10-30。可见它们随成分而变化的关系。由摆锤式冲击试验所获得的断裂能与温度的关系表明,重合金也存在 DBTT。与已知的纯钨的急剧变化相反,重合金的 DBTT 扩展到几百度,如从 -100℃至 $+300$℃(German 等.,1984)。磷和硫使晶界污染,但它们的影响(见 10.7.6.3 节)可以通过热处理减少,以致可能得到 50%的断裂伸长率。以牺牲韧性及断裂伸长率为代价重合金可以冷加工以实现高 UTS(图 10-31)。例如曾经报道了不是用高的变形程度,而是经 25%冷加工后于 500℃的低温时效(暗示粘结相中的反应),提高 UTS 至 1500MPa(Penrice,1984)。

·p. 615·

表 10-7 含 90—97.5wt%W 和 Ni-Fe(70:30)粘结剂的烧结态钨重合金的性能

性能	数值
密度(g/cm^3)	17—18.5
杨氏模量 E(GPa)	350—400
泊桑比	0.28—0.29
维氏硬度,HV10	270—360
UTS(MPa)at 20 ℃	1000 870
500 ℃	650—340
1000 ℃	260—220
0.2% YS (MPa)	700—600
断裂伸长率(%)	30—10
抗压强度(MPa)	4500—3500
K_k(MPa $\sqrt{mm}$)	6300—800
摆锤式冲击值(带切口的)	2.8—0.9
平均线性热膨胀系数(K^{-1}),20—800℃	$(6.5—5.2)\times10^{-6}$
比电阻 ($\mu\Omega\cdot m$)	0.18—0.10

10.4.7 难熔金属纤维增强的复合材料

结晶的或非晶态的难熔金属丝用于强化在高温应用的其它金属、超合金(Lambert,1990)或难熔金属(Stephens 等.,1990;Johnson,1990)。如果嵌入了基体,某些难熔金属的低抗氧化性就不再是问题了。与陶瓷纤维相比,它们的热膨胀及导热性与基体材料接近,这就使得它们能更好地匹配。在使用温度下,所有难熔金属纤维的强度相对于大多数基体金属来说是高的,使用温度对钨纤维而言,通常是低的。曾报道一种钨增强的 Nb-Zr 合金在 1400K 和 1500K 的蠕变强度分别为普通合金的 10 倍和 4 倍。用直径为 0.2mm 掺杂钨丝强化的超合金的室温 UTS 达到 1000MPa 以上,而 1000℃时则为 500MPa(Warren,1989)。

纤维-基体间的交互作用是可能的。化学反应导致生成脆性的金属间化合物相。沉积在纤维表面或来自基体金属自身的某些微量金属(如镍;参阅 10.7.4 节)可能扩散到丝内部并触发增强剂的再结晶。在 1000℃以下,没有这样的反应发生。为了防止更高温度下的反应,曾建议采用化学或物理气相沉积,离子涂覆或离子植入涂覆钨纤维,但这些工艺都不是很有效。

·p.616·

10.4.8 难熔金属陶瓷

金属陶瓷这个名称来源于“陶瓷”及“金属”,表示这两类材料的均匀结合。以具有相似熔点的材料为基础的金属陶瓷可以用压制或烧结来生产,或用热等静压来生产。金属“粘结剂”的体积分数可达 15%—85%的量。具有高浓度难熔金属的金属陶瓷或者是坚固和耐磨的材料,或者是更能够耐化学腐蚀的材料。通常,它们易于机械加工。突出的例子是钼与 15Vol%—60Vol%ZrO_2 结合成的材料。它们可用作测定熔融钢液温度的热电偶套管(Heitzinger,1974)。强度(室温时约 300MPa)随温度升至约 1000℃而产生小的变化(甚至增加)。通过钼相的替代强化能够提高强度。

10.4.9 非晶态难熔合金

通过气相沉积,将难熔金属以薄膜形式沉积在冷至低于 10K 的基体上,使难熔金属急冷为玻璃态(Johnson,1990)。纯的非晶态金属易于晶化,即在远低于室温时,但非晶态合金薄膜直至 1000K 退火也仍保持其结构。合金是金属-金属或金属-非金属型,如$(Nb,Mo)_{50}Ni_{50}$,$Mo_{30}Re_{70}$,$Mo_{52}Ru_{32}B_{16}$或 $W_{40}Re_{40}B_{20}$。

非晶金属的弹性模量与晶体金属通常没有太大差别。屈服强度及硬度则明显要高得多,例如 $W_{40}Re_{40}B_{20}$的维氏硬度 HV=2400,并且,对金属玻璃,HV/YS≈3 是普通的,屈服应力应当是 8000MPa,这些材料可以归属于已知的最强的材料中。由于非晶态金属没有象晶界一类的缺陷,所以,它们耐化学腐蚀。溅射沉积在钢上的数微米厚的非晶层就能改善钢的耐磨及耐蚀性能。

尽管它们的性能良好,但是,这些材料尚未工业应用。

10.5 难熔金属及合金的应用

10.5.1 典型的统计量

难熔金属的生产量与钢或非铁金属相比是少的。表 10-8 表示近年来难熔金属总消耗量。表 10-9 表示更详细的各种不同应用的百分数。近年来,世界平均每年以纯金属或作为合金半产品或产品的形式生产 8000—9000t 钨及 4000—5000t 钼,这体现出它们是作为非合金的难熔金属或难熔金属基合金使用最多的金属。钨和钼金属及合金的消耗量估计每年增加 2%—3%。在市场上,铬是一种比较新的金属。然而,它以各种形式的消耗量是所有难熔金属中最高的(见表 10-8),1990 年以金属形态生产的铬不足 75t,其中只包含溅射靶(50t)及 Cu-Cr 触头(25t)。钒以金属形态的消耗是微不足道的,而其大多数用作钢的

合金化元素。1989年用了250—300t金属铌。1988年世界生产的钽为1000t,其中2/3用于电子工业,大部分用于粉末冶金制备电解电容器。只有150—200t是金属产品,主要是丝材和薄板。1988年铼的消耗超过8t,估计主要用作催化剂及合金化元素。在找到新的应用和开发新的合金以及为取代低品质材料时,这些数字将会增长。

表 10-8 难熔金属的世界消耗量

年	难熔金属(消耗量 t/年)						
	V	Nb[a]	Ta	Cr[b]	Mo	W	Re
1972	16000	5200					
1976		6000	800		90000	36000	4
1981		20000		2.5×10^6	100000	40000	5
1988			1000		97000	44000	8.4
1990					105000		15.9

a. Nb(1989):250—300t 金属产品; b. Cr(1990):75t 金属产品(50t 溅射靶,25t Cu-Cr 触头)。

10.5.2 一般应用

除了前述部分的一般评论以外,表10-3及10-10提供了难熔金属应用的更详细的例子。特殊情况将在这部分简要地叙述。

表 10-9 用于主要产品及工业的难熔金属的百分数

产品	元素							
	V	Nb	Ta	Mo	W			Re
	(1991)	(1972)	(1988)	(1978)	(1990)			(1990)
					欧洲	日本	英国	
金属产品	<2	3	83	3—4	15	17	23	10—20
钢	90	79		83	20	23	5	10—20
超合金			8	3				
硬质合金			6		55	58	62	
化学试剂			3	9	5	1	5	
其他	4[a]	18		1—2	5	1	5	60—70

a. 铁合金。

Va族金属耐化学腐蚀,使得钽成为化学工业特别适用的材料。

• p. 618 •

对航空应用及庞大的零件或自身重量可能产生附加应力的结构而言,强度对密度条件也许是有用的。图10-32将钨和钼合金与最强的钽和铌合金以及ODS镍($Ni-2ThO_2$)作了比较(只有在高于特定合金再结晶温度时数据是可比的,因为各种合金的变形程度是不同的)。钨合金W-3.9Re-0.14Hf-0.51C在高温时是最强的,而W-

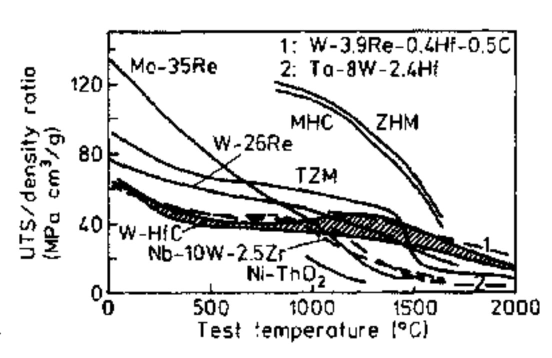


图10-32 几种合金的UTS密度比与温度的关系(Hagel等,1984)。由于变形程度差异,只有在高于特定合金的再结晶温度时,曲线可直接比较

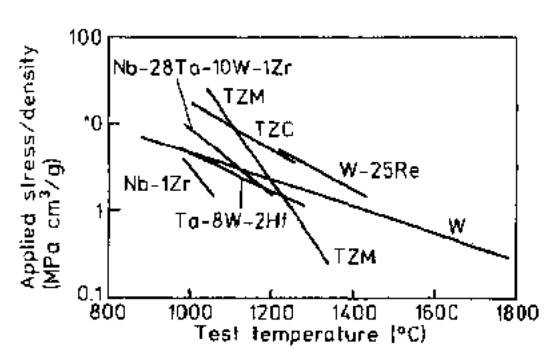


图 10-33　几种合金在 10000h(1.1 年)内蠕变1%的归一化-密度应力与温度的关系(Hagel 等,1984)

HfC 没有工业合金。图 10-33 是一个表示归一化密度的蠕变应力与温度关系的近似图。直至 1600℃的使用温度,应变时效的 ZHM 及 MHC 是优越的难熔合金。对 1600 至 2000℃以上的温度范围,钨合金(如与铼的合金)没有被任何其它金属材料所超过,而且,尽管该合金的高比重,即使对航空工业也是重要的。在 1600℃以上,陶瓷基材料及碳基材料是另一可供选择并应当考虑的材料。

• p. 619 •

表 10-10　难熔金属及其合金的应用

难熔金属	应用
钒	航空工业;液态金属热交换器耐蚀材料;超导体扩散势垒
铌	真空管吸气剂;火箭套筒,弹头及热屏蔽;导弹元件;超导体;化工设备;高温真空炉热屏蔽;核引擎部件;核聚变反应器
钽	电解电容器;化学工业的热交换器及加热器;温度计护套;真空管灯丝;化工设备;高温炉元件;处理熔融金属及合金的坩埚;航空和航天引擎元件;外科移植
铬	溅射靶;Cr-Cu 电接触合金
钼	喷涂金属;用于玻璃制造的电极及搅拌棒;白炽灯灯丝及支架;电炉加热元件,烧舟,热屏蔽,马弗炉内衬;超合金等温锻造工具;铸模;导弹-及火箭-引擎部件;高精密的磨轮纺锤;锌精炼过程的泵,出渣槽,阀,搅拌器及热电偶套管;电闸;晶体管和整流管的支承和衬板;耐-焊接接触材料
钨	白炽灯和卤素灯灯丝;X 射线管阳极和靶;半导体支承和触头;隋性弧气体焊接电极;高容量阴极;氙弧灯电极;荧光灯和汞-蒸气灯;汽车点火系统;火箭喷管;电子管发射极及阳极;铀工艺过程坩埚;加热元件及辐射屏蔽;金属基复合材料增强;电接触材料;耐焊电极;真空喷涂;石英熔炼炉
钨重合金	X 射线及 γ 辐射屏蔽;飞机平衡锤;自-提升监视(Self-winding watch)平衡锤块;空中摄像机平衡机构;直升飞机转子叶片平衡块;高尔夫球棍芯棒;火炮穿头;振动阻尼;金属机加工刀具
铼	碳化气氛中的灯丝;X 射线靶

10.5.3 特殊应用的要求

10.5.3.1 对高纯度的要求

难熔金属在微电子学中的应用强烈地取决于达到99.999%及99.9999%的纯度。用P/M技术将铀及钍的含量降至5ng/g以下，锂，钠和钾降至0.01μg/g以下是可能的。用于半导体中沉积扩散阻档层的W-10Ti溅射靶目前用P/M技术加工生产出99.99%的纯度，允许有微量的钼和氧，但要满足对铀和钍的要求。

10.5.3.2 多孔金属

钽的最重要的应用是作电子设备的电容器(Belz，1959)。与钒相反，钽形成最好的阳极膜。希望将粉末压制到尽可能低的密度，但要保持生坯足够的强度以便操作。因为电容量直接正比于电解质进入的表面积，所以一种多孔片状结构是合乎需要的。电子束熔炼可提纯钽，因此，电容器元件能在更高电压下运行。

10.5.3.3 热电偶用难熔合金

W-26Re/W-5Re及W-25Re/W-3Re热电偶，有希望在不久的将来取代Pt/Pt-Rh热电偶(如Peng和Zhao，1989)，但是，当用子测定2000℃以上的温度时，两种W-Re热电偶很快脆化。

为长期用于2000℃及短期用于2000℃以上，开发了Mo-41Re/Mo-5Re热电偶。为了减少高温辐射，这些热电偶丝在投入使用之前必须时效处理。该类型的热电偶的电势，象W-Re偶一样，在Pt/Pt-10Rh的范围内。

10.5.3.4 超导体用难熔金属

• p. 620 •

与作为过渡元素超导体的Va及VIa族纯金属不同，这两族元素的某些合金和化合物属于高磁场II型超导材料，它们同时具有良好的超导性临界转变温度以及较高的上临界磁场(Warnes，1990)。

Nb-Ti合金具有最低的超导特性(Kreilick，1990)。在这方面较优的是A_{15}超导体，它具有A_3B型立方晶体结构，这里A表示Va族金属(如V_3Ga)及VIa族金属(Smathers，1990)。与Nb-Ti超导体不同，A_{15}超导体是脆性的金属间化合物相。具有较高上临界磁场的第三组超导体是MMo_6X_8型三元钼硫族化物或“Chevrel”相(Le Lay，1990)，其中M是阳离子X是硫族硫，硒，碲之一。难熔金属非晶态变体，如$Mo_{30}Re_{70}$或$Mo_{52}Ru_{32}B_{16}$也属于高磁场II型超导体，但它们的转变温度相当低($<$9K)(Johnson，1990)。

由子物理的原因，必须用诸如铜一类金属包裹超导体及保持超导丝的直径非常小(10μm)。包含几百或几千个单独的超导纤维的丝材是采用先进的挤压和拉伸工艺生产的。主要的要求是利用材料的可加工性。有展性的Nb-Ti合金易于变形。因A_3B相的极端脆性A_{15}超导体的生产是复杂的。因此，挤压及拉伸是将金属铌(或钒)丝嵌入CuSn或CuGa青铜包套中完成的。一旦复合材料已经制成，在随后的退火过程中借助于离开包套

材料的扩散，铌丝转变为超导的 Nb_3Sn 或 Nb_3Ga(或等量的钒)。对于铌基超导体，钒作为一个扩散屏障以防止锡进入铜包层。Chevrel 相 $PbMo_6S_8$("PMS")及 $SnMo_6S_8$("SMS")是用粉末冶金法制备的(Grill 等，1989)。与 Chevrel 相不反应的金属钼用作包套或基体材料。

为了优化临界电流密度，钉扎磁力线是必要的。这可以通过引起晶界和亚晶界沿丝轴方向伸长的深度冷加工来实现，而对于 NbTi 超导体，则可通过热处理使得 α-Ti 相析出来实现。

10.5.3.5 热核反应堆使用的要求

在核电站中，为了达到最大的效率，各种部件都在高温下运行(Mazey 和 English，1984；Smith 等.，1985)。由于难熔金属的强度不受中子辐射的影响，低的热中子吸收截面和短的感应放射性，以及它在高温下好的耐(如液态碱金属)蚀性，因此，难熔金属在核电站中应用受到偏爱。辐射引起的空穴膨胀及 DBTT 的提高都是不希望有的。难熔金属也曾经考虑在核聚变反应堆作"第一墙体"材料用，即位于紧靠等离子体的材料。除必须耐中子辐射外，有一个更进一步的选择依据：它们如何对抗电磁能。关于难熔金属在中子辐射条件下的行为的更进一步说明，参阅本丛书第 10 卷。

· p. 621 ·

10.6 进一步的加工

10.6.1 连接及接合

10.6.1.1 机械连接

对使用温度直至 3000℃的诸如加热元件，热屏蔽及容器等结构部件，难熔金属最好是用同种材料铆接或用同种材料做的螺钉及螺母拧紧。铆接较便宜。在使用温度下，螺丝和螺母的螺齿粘结部件，它们彼此接合，而且不能再次取下。钼和钨的铆钉在压紧以前用火焰局部地加热至 800—1000℃。其结果是，组装时铆钉被冷加工且强度提高，但在工作时，往往再结晶。

10.6.1.2 焊接

通常对所有难熔金属的焊接只有"清洁"焊接法可以应用(Lison 等.，1989；Lambert，1990)。在真空或纯隋性气氛中焊接以防止脆化污染物。电子束(EB)及钨隋性气体(TIG)焊接是主要的方法。EB 焊接点是坚固的，因为涉及到很小的部分，这部分在快速凝固以后仍保持细的晶粒。TIG 焊接可实现大部件连接。一种不产生液相的方法是摩擦焊接。接触面附近，估计几秒钟内达到 2000℃，这样短的时间不足以再结晶。扩散压焊是另一种没有液相的焊接方法，并且这种方法也产生优良的焊接性质。通常用热等静压设备将部件固结在一起实现扩散压焊。如果表面是清洁的足以避免污染，并且，如果压焊温度保持低于再结晶温度，那么，接合点的强度就与未焊材料的一样。即使被焊部件是用不同材料制备的，所有难熔金属及合金也可用这种方法焊接。对于小部件，使用诸如激光焊接等

低能方法就能完成。

非合金的钨和钼由于焊接而具有过分的晶粒长大倾向，产生接近室温时脆化的焊缝。弥散强化的 TZM，ZHM 及 MHC 因其中的碳化物阻止了晶粒粗化并强化晶界，故可成功地焊接。由 TZM 加工的大容器曾经用 TIG 焊接过。摩擦焊接的加工 TZM 在 850℃试验温度的蠕变-断裂极限没有降到再结晶材料的那种低水平，并且，一种 EB-焊接的直径为 25mm 的 TZM 棒，在同一条件下经一年多试验表明，它比再结晶的未焊接棒的更好(Jakobeit 等.，1985)。TZM 圆盘在等静压下扩散压焊，达到基体材料一样的强度(Eck，1981)。

对于 VIa 族金属的完美的焊接，含铼的合金是最好的材料。如果在室温及低于室温必须有高延展性(在扭曲中 DBTT 是小于－100℃，Eck，1985a)，那么推荐 Mo-41Re。用 EB-焊接并经过了消除应力的热处理以后，在整个温度范围内保持其高强度。一种 Mo-41Re 棒可用作钼及其它合金 TIG 焊接的填料。Mo-41Re 是昂贵的，然而，铼含量有任何降低，强度和伸长率都会变坏。

• p. 622 •

焊接钨-铼合金，W-26Re 是合适的填充合金，在 σ 相开始形成以前就含有最高可能量的铼。这种合金在室温下是可延展的。并且，能进行 EB-焊接、TIG 焊接、电阻焊接、等离子体焊接及激光焊接。

Va 族金属的焊接性质与 VIa 族金属完全不同。在高温时，需要避免诸如氧，氮，氢，水蒸气及氧化碳等气体。这些气体的溶解度高，即使以低含量的填隙元素存在也会产生脆化效应。焊后的热处理是必须的，并且要考虑焊缝的时效反应，尤其对于合金。在铌或钽的替代型合金中，杂质的有害影响特别严重。必须保持合金化元素低于某一水平，由此 DBTT 不会提高到不能接受的高温(Buckman，1988)。

10.6.1.3 钎焊

与机械联接及焊接相比，钎焊的缺点是受黄铜熔点的限制，而且，在很多情况下，受形成共晶温度的限制。其它严格的约束往往是黄铜或钎焊面积的腐蚀。无污染表面是绝对需要的。最可能的清洁方法是真空钎焊。对于没有其它方法可用的难熔金属复合材料的加工，钎焊获得了重要应用；就高技术应用而言，钎焊对陶瓷，石墨或半导体材料(硅)都是认可的焊接方法。

对于难熔金属之间，难熔金属合金之间及超合金之间以及高合金钢之间的焊接，所用钎焊材料多种多样(Anonymous，1980；Lambert，1990)，其中很多是以薄片形式供应的。钎焊材料的选择取决于复合材料的后期功能和配偶材料以及钎焊设备。难熔金属及合金的钎焊材料按这样一种方法设计，即它们具有好的润滑性以至在没有脆性相形成的情况下，在配偶材料中有溶解度。凝固时，应保持细小的晶粒(通过共晶成分来确保)。钎焊材料可用的温度范围从 Ag-Cu 合金的 700℃至 Ta-Hf 合金的 2000℃。所有钎焊材料应当没有挥发性气体。镍因其好的润湿性，所以是一种极好的自身焊接。镍，铂及铑被涂覆或往往被电解沉积在难熔金属基体上。高温应用的钎焊材料不是难熔金属就是难熔金属合金。

钨重合金及接触材料的钎焊也是一种标准方法。由于这些复合材料的熔点及工作温度都低，所以低温钎焊是足够的。包含在粘结相中的元素诸如镍和铜是钎焊合金的基础。

对接触材料，使用铜基和银基合金。

10.6.2 涂层

· p. 623 ·

当钼、钨、铼及铌、钽暴露于高温时[1]，为了阻止钼、钨及铼生成挥发性氧化物及防备铌，钽获取大气的气体成为脆性溶体，从而保护这些金属，这方面已经作了很大的努力(Anonymous，1980；Wang 和 Webster，1982)。除了阻止气体吸入的保护涂层以外，耐磨层及形成钎焊层在工业上也是重要的。

涂覆保护层阻止氧化是一个古老的研究课题，但尚未找到完美的解答。仅有某些特定的问题可能解决。其复杂性起因于涂层化合物组分与基体材料之间热膨胀系数的差异和抗氧化层的脆性。仅仅加热就可能激发微裂纹，它在任何热循环时都会长大，因此，最小的裂纹在高温时也会引起灾难性的事故。现有涂层的应用温度大约局限于 1400℃以下，并且在氧化气氛中，在压力低于约 100mbar(10MPa)时，它们的寿命不长。尤其在棱、角上，涂层给予不可靠的保护。更进一步的困难是涂层的使用温度可能破坏基底材料的位错亚结构并使其减少。

10.6.2.1 填充及泥浆渗入处理

以硅化物为基，面在更小的范围以铝化物为基的填充渗入处理首先是为铌和钼开发的。与难熔金属表面反应而沉积及泄放一种复合硅化物均匀泥浆是胜过填充硅化物的一个改进。在适当制备及使用时，即使在循环应力条件下，这些涂层也是比较可靠的。

为铝而开发的硅化物的填充渗入处理尚未达到工业状态。但从悬浮在有机液体中的细小单质粉末制备的 Si-20Cr-20Fe，是铌及其合金的标准涂层。应用泥浆的方法是浸渍，喷涂或喷溅。大约 80μm 的泥浆层形成以后，为了反应连接和扩散，涂层被加热至 1300—1400℃(Gerardi，1990)。

含有玻璃的钼涂层的涂覆类似于泥浆涂覆。涂层的玻璃组分作为由化合物粉末制备的泥浆使用，并在玻璃熔化温度反应。对于较小的零件，则在玻璃容器中通过直接反应涂覆。玻璃的成分及工艺细节都是最保密的。

10.6.2.2 电解涂覆

为防止氧化，并为了进一步焊接或钎焊的涂层，用熔融电解工艺将铂沉积在钼上而。扩散退火后，涂层的粘着性是极好的，而且涂覆了的钼棒可被进一步地加工成丝材。涂层的厚度受工艺本身及铂的价格所限制，往往不超过几十微米。用铂或铂铑电镀过的钼广泛用于氧化气氛下作业的玻璃工业。对在高温下成功的长期运行来说，涂层元素扩散进入基体难熔金属是主要的障碍。

钼比钨更广泛地应用水熔液电解工艺，以形成镍、银、金、铑、锡及铜涂层。通常一种镍闪蒸改善次一层的粘着性。这些涂层对钎焊作业是必须的。

· p. 624 ·

1) 原文译为 elavated。——译者注

10.6.2.3 火焰及等离子体喷涂

钼的最大消耗量之一是热喷涂涂层(Clare 和 Crawmer,1982)。火焰喷涂用于钢的耐磨涂层,主要是活塞环涂层。通过乙炔火焰熔化钼并迫使部分氧化了的液滴达到基底上而喷涂钼。所获得的耐磨涂层包含一些细孔,在使用中细孔作为润滑油的储存器。加工时产生的氧化钼使涂层强化达到硬度 HV>1000。钼在空气中的等离子体喷涂(APS)起初用粉末颗粒。由于高的等离子体温度,钨同样可以用等离子体喷涂,但与钼不同,钨的等离子体喷涂只有有限的价值。

如果等离子体喷涂钼,那么,Fe 基和/或 Ni 基合金粉末或含 20wt%Cr 及 5wt%Al,不添加或添加达到 1%Y_2O_3[所谓 M-CrAl(Y),其中 M 表示 Fe 或 Ni]的单质掺合物,作为防止氧化是有效的。开炉作业时,能成功地保护熔炼玻璃的电极,免遭燃烧室气体腐蚀,开炉作业延续几天,直至玻璃熔化。

对使涂层氧化的 APS 的一种改进是在真空中的等离子体喷涂(VPS)。涂层的氧化物含量可以降到最小值,并且涂层密度增加。用 VPS 生产的,且密度为理论密度 95%—98%的涂层是标准的,然而,更高的密度则难以实现。最抗氧化 VPS 钼涂层仍然是以 M-CrAl(Y)为基础。

10.6.2.4 化学及物理气相沉积

化学气相沉积(CVD)及稍晚的物理气相沉积(PVD)有助于促进难熔金属涂层技术。当涂层成分是以难熔金属硅化物,如 $MoSi_2$,WSi_2,$CrSi_2$,$NbSi_2$ 及 $TaSi_2$ 或 SiC 为基础时,厚度为 10—20μm 的抗氧化涂层能以致密层沉积。成分诸如 Si-20Cr-20Fe 一类已知的泥浆涂层,用 PVD 工艺比用 CVD 更易沉积。目前,用泥浆涂覆法可获得的涂层厚度,使这种方法优于 PVD 涂覆法。有关 CVD 技术用于难熔金属碳化硼涂层的新型研究似乎是有前途的(Linke 等.,1992)。

铂和铱涂层是用诸如磁控管溅射及离子涂覆之类的 PVD 工艺沉积的。铑的沉积层优先选用 PVD 完成。这些涂层作为中间层阻止碳化物(例如对难熔金属-石墨复合材料)生成。

对于 X 射线靶的生产,钨及钨铼合金的 CVD 已获得工业价值。含铼的钨合金用 CVD 沉积在直径为 100—150mm 的石墨盘上。为此应用,厚度为 1mm 的最终层是必需的。CVD 技术也用于钨及低合金化的钨-铼坩埚及其它形状制品的生产。钨铼氟化物或氯化物的分解,必须仔细地控制以实现细的各向同性的晶粒结构。所获得的密度可以超过 99%。CVD 沉积钨现在达到如此的完美,通常不用它研究 CVD 特性(Subhash 等.,1994)。

• p. 625 •

10.7 基本原理

10.7.1 活化和液相烧结

在本丛书的第 15 卷第 4 章中,Arunachalam 和 Sundaresan 提出了烧结的一般知识。

液相烧结是一种同时进行烧结和合金化的方法，难熔金属的活化烧结则是与促进烧结的物质“微”合金化(German，1985)。

当加入的少量(0.2wt%—2wt%)钴、铂、镍和钯(以提高效率)以及其它促进原子迁移进程的元素(Li 和 German，1984)偏聚在两个颗粒接合表面时(Gessinger 和 Fischmeister，1972)，通过“活化烧结”，可使达到类似致密化程度所需的温度急剧降低(对钨而言，从 1800℃或 2500℃降至 800℃)。可能形成的脆性相和基体金属的污染是严重的缺点。由于可获得高温炉，一般不用活化烧结来生产工业产品。

大多数现行活化烧结的准则同样适用于液相烧结，如生产钨重合金。在液相烧结过程中，镍铁粘结剂按照适当烧结温度下的有效溶解度加入到钨中(取自粉末混合物中的钨颗粒)。冷却时，随溶解度的不断减小，钨将在钨液界面重新沉淀析出，并且钨颗粒在相当的时候呈现“球形”，其多数是含有低浓度其它合金化组分的单晶(图 10-29)。

10.7.2 填隙溶解度

填隙溶解元素的溶解度具有重要的作用。浓度过大而不溶解会引起 Va 和 VIa 族金属力学性能上的差异。

在室温下溶于 Va 族金属的填隙原子为几个原子百分数，而对于 VIa 族金属，仅不超过 0.1 或 1μg/g(表 10-2，Fromm 和 Gebhardt，1976)。在同一族中，原子序数最小的金属溶解得最多。铬、钼和钨的晶体点阵中，被溶解的量要低于通常在工业产品中发现的浓度，而钒、铌和钽能溶解的则比现有的多得多(表 10-1)。

Va 和 VIa 族金属的混合物中，彼此能溶解充分，填隙溶解度不会受到显著影响。含“活性”的 IVa 族金属的合金中，填隙溶解度可能会增加，而超过的浓度会以第二相的形式被约束。

特别有趣的是铼与替代式的 VIa 族合金中的填隙原子间的相互作用。三元相的分布表明这样的合金化提高了填隙溶解度(见图 10-34c；Savitsky 等，1977)。内耗实验(Booth 等.，1965)和场离子显微分析(Novick 和 Machlin，1968)同样证明 Re-O 在点阵中的聚结提高了氧的溶解度，于是填隙原子就从位错和晶界处消除并重新分布在点阵中。

· p. 626 ·

10.7.3 引入弥散的第二相

利用在高温下溶解且其溶解度随温度的下降而下降，从而沉淀析出的元素进行合金化可实现弥散粒子的最佳分布。弥散体在使用的温度下必须具有良好的热稳定性。这只有在它们的熔点很高(TiC、ZrC、HfC 的熔点高于 3000℃)时才会在一定程度得到保证。尽管一些高熔点的粒子在暴露过程中有粗化的趋势，使其或好或坏地相互协调，但原则上是可以使用的。低于 1800℃，氧化物的聚集有很大的难度，并且氮化物比碳化物更加稳定(Savitsky 等.，1982)。

10.7.3.1 碳化物粒子

为了研究沉淀，就有必要了解 VIa 族金属与 IVa 和 Va 族金属中最有前途的合金元素以及与 VIIa 族中的铼组成的三元相图。这些组合是 W-Zr-C，W-Ta-C 和 W-Re-C 系，如

图 10-34 所示。关于为了稳定碳化物 MeC 所必需的合金化金属浓度，在三元相图中存在着特征性的差异：0.6at%Zr 或 0.8at%Hf 对 4at%—6at%Nb 或 7at%—8at% Ta。钼合金中合金化的作用是相同的(Trefilov 和 Moiseev, 1978)。

在给定的温度下与 α 固溶体(富钨角内)平衡的其它相是 W_2C 和各种组成的三元碳化物 W_4Re_3C 和 W_3ReC(π 相)以及 W-Re 系中的 σ 相。WC 只在低温下稳定并且不能作为弥散体存在，W_2C 比 MeC 更易粗化，因而它不是一种十分有效的弥散体。

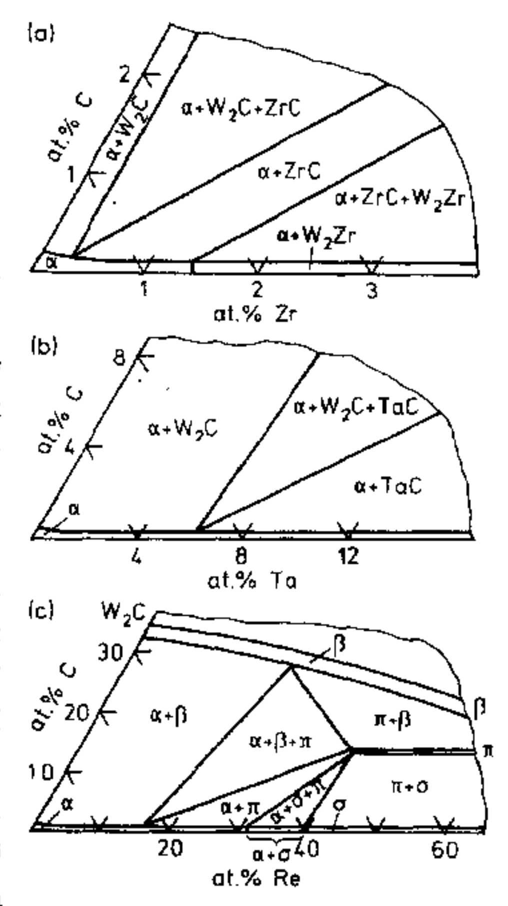


图 10-34 三元系在 2000℃的相分布：(a) W-Zr-C；(b)W-Ta-C；(c)W-Re-C(Savitsky 等，1982)

· p. 627 ·

图 10-35 提供了形成碳化物的条件(如从含各种合金化金属的退火合金中判断)。HfC 是最稳定的碳化物。除了合金化金属的碳化物 MeC 外，在高温下于一个有限的范围内也存在 Mo_2C。提高合金化金属与碳的浓度比值 Me/C，如加入合金化金属增大 MeC 的稳定范围及限制 Mo_2C 的范围。这种影响一直持续到达到抑制 Mo_2C 一起形成的浓度(Chang, 1964; Ryan 和 Martin, 1969b)。对于 Me 是 Ti 时，边界比值为 3—5，对于 Zr, Hf 则分别为 2.5 和 2。具有这种 Me/C 边界比值的合金由于没有 Mo_2C 沉淀而有较好的力学性能，像 W_2C，往往会引起粗化，因而不是很好的硬化剂。Me/C 的比值存在着临界值，低于此值不能形成碳化物。ZrC 和 HfC 的极限比值要比化学计量的比值 1 高出一点点，TiC 需要 2.5 这样的高比值，而在钼中形成 NbC 或 TaC 所必需的比值>5。

与经验性实验不同，理论研究提倡 Me/C 比值既不能太低也不能太高，但为了生产具有最佳性能的合金，需根据碳化物 MeC 的正确化学计量配比来添加(Wadsworth, 1983)。对性能的上述要求有一些实验验证，但只有一些支持前述要求 Me/C>1 的同种材料的实验结果。

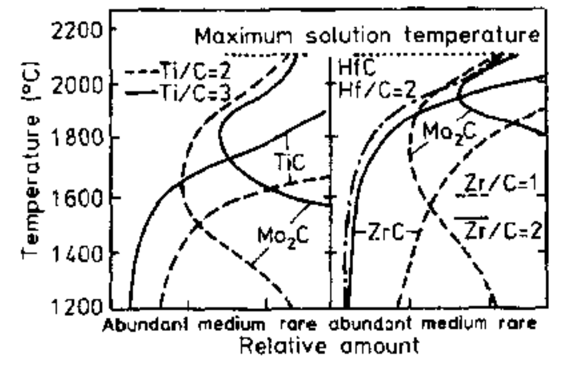


图 10-35 弥散钼合金中碳化物的存在范围 (Ryan 和 Martin, 1969b)

为了提高有效沉淀量，提高 Me 和 C 而又保持其比值不变就没有必要。在退火温度下，只有一定量的两种元素溶解，并用于最佳沉淀。过量的 MeC 会保持不被溶解，但有可能在固溶处理过程中粗化并降低力学性能。

10.7.3.2 其它颗粒

通过氮化物掺杂所遵循的规律和引入
碳化物的一样(Ryan 和 Martin,1969a,b),尽管结果令人欣喜,但还没有引起更多的科学兴趣。氧化物作为强化剂使用已在 10.4.3 节中叙述过了。高熔点氧化物虽然没有时效硬化的能力,但与具有时效硬化作用的碳化物结合在一起使用却是可行的。内部氮化和内部氧化都已试验过了(Wilcox,1968,Gaál 等,1989)。

掺杂钨中直径为 0.1μm 和低于此值的亚显微泡及充当弥散"颗粒"的情况在 10.4.2 节和以下叙述。

10.7.4 合金的再结晶

弥散合金以双重方式提高强度:稳定加工态状态的位错结构以使再结晶发生在更高的温度。从应变硬化组织获得的强度要比从位错与弥散体相互作用获得的强度大。

· p. 628 ·

掺杂钨表现出很不平常和异常的再结晶行为,在任何其它金属中还未了解到这种优点。这种特殊的再结晶特点是由来源于掺杂剂的钾泡引起的(Horacsek,1989a;见 10.4.2 节)。经过深加工和热处理以后,钾泡就像平行于丝轴方向的竹节(图 10-21),限制了晶界沿垂直于丝轴方向上的运动,从而使再结晶后的晶粒被拉长和联锁(Snow,1989;图 10-22)。掺杂使得再结晶温度从普通钨的 1000—1200℃变为 2000℃和更高一些。事实上任何弥散体在任何金属中都能产生或多或少的拉长了的再结晶晶粒,ODS 钼合金以及低含量的 W-ThO_2,在再结晶后都得到拉长或交织的晶粒。

对掺杂钨造成灾难性影响的一种再结晶类型是由杂质或通过化学作用而诱发的再结晶(Gaál,1989)。用烧结的同种元素造成的表面污染,会引起掺杂钨丝的再结晶温度降至与未掺杂钨丝的相同。随着活性元素对扩散的促进,泡的组织对阻碍晶界运动的作用明显地不如纯掺钾钨那样有效。另一个原因可能是泡的分离和/或结合变得更容易。

10.7.5 变形和强化的微观机制

金属在不同的温度和应力范围内通过一系列机制变形,其中往往只有一种机制是主要的(见本丛书第 6 卷)。对于 b.c.c. 难熔金属,相关的机制是:(a)双扭曲机制(它是造成在 0.15Tm 以下随温度降低强度值上升的原因);(b)在低应力下位错的攀移(低温和高温下的位错蠕变);(c)高于 0.5Tm 的温度和非常低的应力下,由传质扩散(即 Newtonian 粘性)控制的变形(不是 Coble 就是 Nabarro-Herring 蠕变)。难熔金属的机制类型由 Frost 和 Ashby 在变形机制图中说明了。此图给出了各种应力、应变速率和温度条件下材料行为的大致思想,但通过动态回复和再结晶而得以完善。纯的难熔金属和合金的其它变形机制(由 Wilcox 综述,1968)可能是更进一步的误差的原因。

难熔金属单晶在平台区温度下的滑移特性——硬化的三个阶段——与 f.c.c. 金属非常相似。然而,在低温区,b.c.c. 金属表现出了独特的、与屈服有明显取向的关系,以及拉伸和压缩滑移的不对称性;同样,也发现临界分切应力相对于 Schmid 法则有较大的偏差(Kubin,1976;Šestak 和 Seeger,1978;Christian,1983)。

Va 和 VIa 族金属单晶之间存在着一定的差异。温度低于 150K 时，Va 族金属中的位错，沿着仍然缺少良好取向性的"不规则"滑移面滑移。这种行为对杂质含量敏感，且未伴随不均衡的作用。另一方面，钼单晶中的滑移，还受表面反应的影响。对于工业的多晶体金属，性质上的差异不能简单地用单晶性质差异来类比。

• p. 629 •

对于 h. c. p. 的多晶铼，在低于 0.15Tm 的温度下，点阵阻力的温度依存关系与 b. c. c. 金属一样，也存在陡坡，但难以理解的是孪生的趋势较大。同样由于孪生的作用，较低程度的变形也存在应变硬化，因为孪晶晶界充当了位错运动的障碍。然而，总的来说，孪生能提供好的变形性。受压情况（轧制、挤压）与受拉相比，基面（滑移面）旋转到与平行于轧面的位置时，作用在其上的压缩力就萌发了机械孪生（Carlen 和 Bryskin，1992）。

当温度低且施加的应力小于 YS/100 时，非晶态合金通过 Newtonian 流变而均匀变形。当温度比玻璃转变温度高且应力高于 YS/50 时，非晶态合金通过局部剪切带进行非均匀变形（Johnson，1990）。

10.7.5.1 固溶强化

铌、钽、钼和钨的二元合金形成组元间的连续固溶体。只有那些原子尺寸相差约为 5%的合金元素组成的合金表现出高的固溶硬化程度（Tietz 和 Wilson，1965；Predmore 等，1972；Klopp，1975）。铼是一种重要的固溶强化剂。钛、锆和铪对性能改善的贡献只能部分归功于固溶的作用。这些元素有可能形成第二相，以提高强度、特别是高温区的强度（Klein 和 Metcalfe，1973）。

那些含有一定量溶解的钨或其它金属的钨重合金的粘结相也被固溶强化了。

替代式合金化可能会促进某些金属中的溶解软化（见 10.7.6.1 节）。在三元系中，观察到了一种协合强化作用。

10.7.5.2 动态应变时效

通常在强度-温度图中以峰值出现的附加强度贡献，是在 0.15*T*m 和 0.4 或 0.5*T*m 温度区间由位错与溶解的填隙式和替代式杂质以及合金化原子相互作用而产生的。这一点很重要，因为在这些温度下纯金属的强度已经很低。动态应变时效造成延展性降低。

• p. 630 •

在很多难熔金属和合金中都表现出动态应变时效（Tietz 和 Wilson，1965；Pink 等.，1985；Pink，1986），例如，图 10-36 中为总的填隙杂质量大约为 100μg/g 的工业钽在 0.2*T*m 左右温度下的动态应变时效。而在钼和钨中没有出现这样的峰值。这支持了是由溶解的填隙原子而产生作用的判断；由于填隙原子在 Va 族金属中的溶解度高，使得低温动态应变时效显著，而在填隙杂质量很低

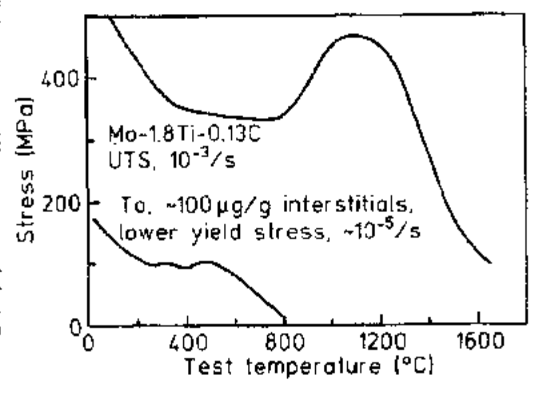


图 10-36 再结晶的钽中由填隙元素引起的动态应变时效（Pink，1968）和再结晶的钼合金中由替代元素引起的动态应变时效（Chang，1964）

的 VIa 族金属中一般未发现此现象(这种作用在铬中表现为填隙原子有较高的溶解度)。在大约(0.3—0.5)Tm 的高温区,动态应变时效是由替代-填隙原子的综合作用或替代式溶解的合金元素而引起的。在与氧化物机械合金化的合金中,当热处理时该氧化物分解,并释放其组分进入溶体中时也显现了这种效应。

动态应变时效的一个特殊表现形式是 Portervin-Le Chatelier 效应。在强度-温度曲线的峰值有正斜率的温度范围内,发生不均匀变形。足以证明由于 Va 族金属中的填隙原子以及 Va 和 VIa 族合金中的替代原子的作用,产生这种不均匀的流变。

动态应变时效在形变热处理中的作用于 10.7.5.4 节中论述。

10.7.5.3 弥散第二相的作用

在烧结前通过机械混合向金属粉末中加入非金属第二相能起到一些强化作用。稳定的粒子在固结和烧结过程中不会熔化,被旁路机理所阻碍而优先达到 2μm 的尺寸。如果尺寸大于 5μm,多少会引起弱化。不稳定的粒子在处理过程中与基体发生反应,引起时效硬化和动态应变时效。

在共晶或二元系中,当成分接近溶解度极限时由于形成了第二相沉淀物,可以取得一定的强化效果(如 W-Re 系中的 σ 相)。然而,由于二元系中金属化合物有凝集的趋势,对强度无有利的作用,结果往往是延展性严重的下降。

在通过位错滑移而便子变形的条件下,时效硬化是最有效的强化方法。对子大多数高强度难熔合金,小的共格颗粒(1—100μm)必然被切割。不下垂材料中的气泡也充当弥散的障碍物阻止位错的运动(Pink 和 Gaál,1989),使得高温强度比未掺杂金属的高。

克服基体中的弥散相并非是取消基本的低温(即双扭曲)机制。对于这种机制其理论的和实验所确定的热激活参数在一宽的应力范围内是一致的。然而,对于加入和未加入第二相添加剂的 VIa 族金属和合金,在低应力范围内的形变焓以及零应力下的总激活焓的外推值是十分大的(Dorn 和 Rajnak,1964;Pink,1968),这表明,非保守运动的割阶产生于夹杂。工业钼或钨同其合金一样,它们也必须被当作"弥散强化"了的合金,这可能要考虑填隙原子极其低的溶解度。

• p. 631 •

对于难熔金属的高温变形,弥散体的存在也使得激活焓和蠕变方程中的应力指数 n 值不一致(Pink,1968;Pink 和 Gaál,1989),当蠕变方程中未考虑反向应力(见本丛书第 6 卷)作用而减小施加的应力时,那个表示芯部或体扩散的焓值要高得多。同样,当未考虑修正项时,应力指数能增加。一个显著的例子是 n 值高达 50 的气泡强化的不下垂钨。

10.7.5.4 形变热处理

"形变热处理"包括与热的应用有关的使金属发生塑性变形的全部机械操作(Perkins,1968;Trefilov 和 Milman,1989)。这些操作如在较低温度下发生变形的"冷加工",以及低于和高于再结晶温度的"温"和"热"加工,每一种变形模式都产生具有特定密度和特定分布的位错结构。

冷或温加工提高强度,降低 DBTT。当加工硬化达到一定程度时,进一步地变形可能会变得困难,这时就有必要进行中间退火。在再结晶温度范围内,随退火温度的升高,虽然

强度值下降和 DBTT 值提高，但断裂伸长率通过一个最大值(如图 10-17，图 10-20 和图 10-27)。在再结晶开始时，晶粒内的滑移距离增加，断裂伸长率增大。但随着再结晶的进行，由于退火温度的进一步提高，晶粒长大，伴随着延展性降低(即 DBTT 的升高)，导致断裂伸长率急剧下降。这种延展性的最大值可被认为是一种“变换塑性”。

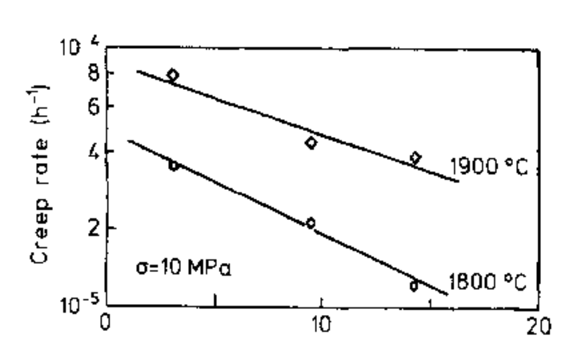
形变亚结构的稳定性对高温强度是很重要的，但再结晶破坏了它。当位错被弥散粒子所包围时，就保证了一定程度的稳定性。在理论上这正好是对弥散合金中阻碍回复和再结晶的一种解释。然而，沉淀物在位错处的偏聚也能通过机械加工后的有意时效而诱发。这种作为机械加工工序之间的中间退火而产生的“应变时效”，在更明确的意义上是一种形变热处理。合金中获得强度的例子在以前的章节中已被引用过(参见表 10-4 和 10-5)。使用的工艺是以实验为基础的，还没有进行系统地探索。一定温度下加工工序中发生的动态应变时效获得的结果可能会扩大(Eck 和 Pink，1992，1993)。结果会是一种改进了的晶格结构以及一种由沉淀物稳定了的位错组织，这些沉淀物可能发生在动态应变时效期间的非均匀变形过程中。

10.7.5.5　晶粒尺寸和晶粒形状强化

• p. 632 •

对于难熔金属，晶粒尺寸也有预期的影响(Begley 等.，1968；Eck，1985b)。在低温下，根据 Hall-Petch 公式，细晶粒是期望的。然而，在高温(大约 0.7Tm)和低应力下，变形是通过扩散传质而控制的，其行为是相反的，结果是粗晶粒阻碍蠕变(见本丛书第 6 卷)。

具有再结晶不下垂组织的金属中，高温蠕变速率(见图 10-37)的进一步降低归因于影响扩散流变的晶粒形状的作用。由于扩散的调节机能被引入到具有相互迂回交织晶粒的材料中，高温速率方程中不得不包括晶粒长宽比 f(＝晶粒长度/宽度)(见 Pink 和 Gaál，1989)；应变速率与 f_z(z 是取决于扩散流变类型的常数)成反比。这种晶粒形状的强化在相当低的外加应力下是极其重要的，例如，当钨丝用于高温灯泡时，在自身重量的作用下变形。变形机制图(图 10-38)表明，为了维持给定的蠕变速率如何提高 f 值，允许灯丝在给定的应力下暴露于高得多的温度。



Grain aspect ratio f＝(grain length/width)

图 10-37　再结晶 KS 钼的晶粒长宽比与稳态蠕变速率的关系(Fukasawa 等，1985)

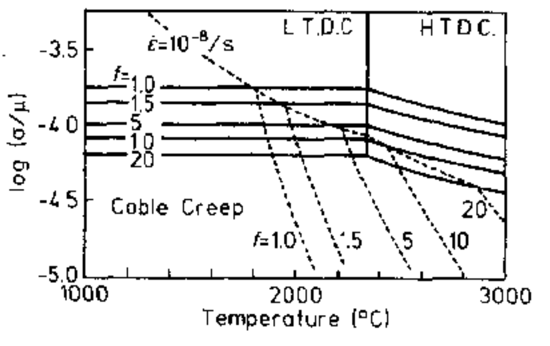


图 10-38　说明不下垂组织对蠕变速率影响的变形机理图(Pink 和 Gaál，1989)。L. T. D. C. 是低温位错蠕变，H. T. D. C. 是高温位错蠕变；μ 是切变模量

10.7.5.6 铼合金化的难熔金属：孪生变形

正如其它的 b.c.c. 金属中一样，难熔金属在低温变形过程中会发生孪生。VIa 族金属与铼，或通常与 VIIa 族和 VIIIa 族金属的合金化会促进过量的孪生(Booth 等，1965)。在高温甚至到 800℃都很少发生孪生，认为这是这些合金具有好的加工性能的一个原因。在低温范围内，表观的"屈服应力"低至 77K 的温度无关。这种情况下的"屈服"不是正常的塑性变形过程，但它是由伴随应力下降形成一系列孪晶引起的。屈服应力是形成这些孪晶所需的应力。较高程度的应变是由真正的塑性变形完成的，UTS 显示了 b.c.c. 金属的依从性。

10.7.5.7 伪合金和钨重合金的变形

• p.633 •

当伪合金用作接触材料时，使其变形可获得一定的强度和耐磨性。当钨的骨架被韧性粘结相浸渍和包围时，钨的强度直到低温下能被充分发挥出来。

重合金的变形依赖于相同的原则(German 等，1984；Edmonds，1991)，每个钨球应被粘结相完全包围，即其结构特点通过低的接触系数(两个钨球间的界面数与钨/基体界面数的比值)表示。此系数依赖于体积分数及粘结剂与钨之间的润湿特点。为了避免通过钨晶粒而过早的发生脆性断裂，就必需在钨球周围施加高的流体静压力。粘结剂的强度和加工硬化行为对于钨球的强度同样也是有影响的。所有这些因素的无控变化可能是钨重合金变形实验结果为何经常模棱两可的原因，证明一种独有的初始贡献不是来源于钨晶粒(Krock 和 Shepard，1963；Ekbom，1988)就是来源于粘结相(Ekbom 等，1988)。

10.7.6 断裂的微观机制

Gandhi 和 Ashby(1979)在表示断裂模式随实验条件而变化(由 Riedel 在本丛书第 6 卷第 12 章中指出)的变形机制图上给出了难熔金属铌、钽、铬、钼、钨和铼有效数据，它们看起来基本上是相同的。

10.7.6.1 延-脆转变温度(DBTT)

断裂机制图中的脆性断裂区之前的微塑性有重大实际意义。对于 b.c.c. 金属，在 $0.15Tm$ 以下，强度随温度的降低而提高，屈服应力最终等于断裂强度。当高于此温度时是延性断裂，而低于此温度则是脆性断裂(行为变化的温度即为 DBTT)。Va 族金属通过解理发生脆性断裂，即主要是穿晶断裂。相反，VIa 族金属晶界弱化明显，屈服应力的提高首先是达到晶界强度值，因而主要是以沿晶模式断裂。

深加工的钼或钨薄板或丝的特殊脆性断裂特征是"分层"或"劈裂"(Perkins，1968；Gaál，1989)和"45°断裂"。分层发生在与薄板面平行的面上，劈裂发生在冲孔、剪切或弯曲过程中丝的轴向上。与轧制方向成 45°角倾斜且垂直于薄板表面的裂纹在最轻微的冲击下都会破坏一块薄板。在所有这些情况下，断裂与这些材料中明显的织构有关，即与污染的解理面的取向(h.c.c.金属中是{110}面)有关。对于 45°断裂，除了主要的(001)[110]织构外，还必须存在(111)分量。其再结晶要早于(001)分量，并且裂纹萌生于新晶粒的被污

染界面，但继续按照主要的织构方向发展(Neges，1994)。

• p. 634 •

"延展性"是一种术语，不同类别的材料具有不同的意义。一般表示为伸长率；"高延展性"和大的断裂伸长率具有同样的意义。当谈及难熔金属时，延展性经常被理解为出现DBTT的情况；当DBTT处于低温时，金属具有"好的延展性"。

DBTT的影响因素

在VIa族金属的晶粒和断裂面采用俄歇能谱分析确定了晶界杂质对脆性的影响。氮在铬中偏聚，氧以及少量的碳在钼中偏聚都是十分有害的。不同的工艺必定会影响到VIa族金属中屈服应力与晶界强度的关系(Tietz和Wilson，1965；Perkins，1968；Stoloff，1969)。当偏聚物分布在较大的晶界区域时，晶界就被强化。细晶材料因而具有更大的延展性；当再结晶的钼晶粒尺寸从20μm长大到300μm时，DBTT从－50℃升到200℃。通过电子束熔炼提纯或采用与杂质(如硼、铝、钛、锆、钇和铈)有高亲合力的低浓度(0.1wt%)活性金属净化来减少或中和晶界物质。当钼中氧的浓度已经很低时，保持C/O比大于2，据说就完全消除了氧的不利影响(Kumar和Eyre，1980)，显然是通过碳快速扩散到自由表面，且防止氧的偏聚。不纯钼在830℃以下退火，发现只有助于碳的聚集，因而降低了DBTT(Suzuki等，1981)。弥散的第二相(对于TZM等合金或ODS合金)能拦住裂纹。由于替代元素导致的合金软化能降低难熔金属的DBTT，这是通过降低低温屈服应力实现的(Pink和Arsenault，1979)。

冷加工是最有效的，因为伸长晶粒的几何形状阻止了晶界断裂，促使断裂按穿晶模式进行。然面，高度的加工硬化降低了断裂伸长率。有时为了使DBTT降至室温以下，不必克服对断裂伸长的不利影响，只要不超过Lüders范围的低变形就足够了。

不下垂组织的DBTT

深加工状态下，未掺杂和掺杂的细钨丝的延展性之间几乎无什么差别；其DBTT一般低于室温(Seigle和Dickinson，1963)。在再结晶状态下部分重叠的晶粒阻碍了因弯曲应力的作用导致的断裂。图10-39示出了通过弯曲在具有部分重叠的晶粒"薄片"的掺杂钼板中产生裂纹的实例。显然断裂的产生是穿晶的，因此更加困难。图10-24示出了考虑这种作用时钼的DBTT远低于室温的情况。具有高f值的、充分再结晶的不下垂细钨丝，DBTT仍然在室温以上(见图10-20)。

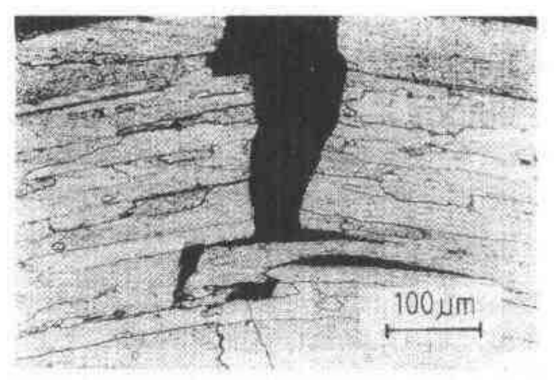


图10-39 在其DBTT以下即－60℃以下弯曲主要通过再结晶的不下垂钼的拉长晶粒的穿晶断裂(Pink和Sedlatschek，1969)

• p. 635 •

铼对DBTT的影响

VIa族金属中加入Re、Ir或Ru达到溶解度极限，会大大降低DBTT(Wukusick，

1967)。而在 Va 族金属中未发现有什么相同之处,加入铼使钽的良好加工性大大削弱。

尽管已提出了各种解释(Booth 等.,1965),但仍需要有一个令人感到满意的说法。最先的一个解释是基于铼净化了氧,形成了不会润湿和脆化晶界的复杂的氧化物。第 10.7.2 节涉及了一个通过成团的方法加入铼,提高溶解度的实验证据。氧从位错和晶界处移走,但又在晶格中重新分布,确保了良好的性能(Novick 和 Machlin,1968)。替代式的聚集,据说也是掺入足够铼合金化的结果,会影响位错的运动,从而影响延展性(Wukusick,1967)。这种模式的细节和晶界表面第二相薄膜存在与否的模式一样是含糊其词的。根据电子显微观察分析,添加少量铼通过允许其它滑移系在低温下的运行,真正地提高了螺型位错的可动性(Stephens,1970)。

铼的延展化作用并非如平常表现的那样简单,在 DBTT 相对于铼含量的关系曲线上存在两个最小值。高铼浓度时第二个可能是 DBTT 中降低得更惊人的最小值是正常的"铼效应",这早已讨论过了。低铼浓度时的第一个最小值必须追溯到合金的软化(Pink 和 Arsenault,1979;Lundberg 等.,1985)。

10.7.6.2 不下垂组织的高温断裂

直接进行高温蠕变试验,观察到了不下垂钨丝有两种断裂模式(Horacsek,1989b):在高应力集中下,避免通过晶内位错蠕变的优先变形而进行凿型缩颈后的延性穿晶断裂;以及在低应力下,避免由于晶界孔洞扩散(晶界)滑动的脆性沿晶断裂。脆性范围内的变形小,可能仅 0.1%。白炽灯中不下垂丝在高温进行很低应力的实验,其断裂是脆性的。

10.7.6.3 钨重合金的断裂

• p. 636 •

对于重合金,可能存在四种断裂方式,且或多或少地同时发生(German 等.,1984;Edmonds,1991):(1)通过基体的延性断裂;(2)沿着钨-基体界面的断裂;(3)沿两个相邻钨晶粒间的晶界断裂;(4)通过钨球的劈裂。取决于试验条件和重合金类型的不同,某些断裂优先发生。当试验温度升高时,通过钨晶粒的劈裂消失了(这与温度高于 DBTT 时,纯钨是以一种韧性方式变形的一般趋势相符),且以延性基体的断裂作用为主。在所有的温度下,由于钨-钨界面的连接最弱,使晶界断裂的分布不均匀。烧结或退火温度冷却的速率会影响沿钨-基体界面的断裂,但结果是不明确的,慢冷和快冷都能提高界面断裂的程度。俄歇能谱和扫描电子显微分析揭示出杂质硫、磷或硅的偏聚以及金属间化合物的偏聚可能是引起晶界断裂的原因。虽然通过快冷抑制这种偏聚有利于更加显著的基体断裂,但同时由于抑制了沉淀硬化,基体的强化可能较少。

10.7.7 与组织有关的非弹性性质

除了用于解决一般的金属物理问题外(由 De Batist 在本丛书第 2B 卷第 12 章提出),为了了解合金元素以及组织变化和它们对强化贡献的相互作用过程,进行了难熔金属内耗的测定,在此,只有后面的作用是有兴趣的。

10.7.7.1 Snoek 型阻尼

当采用交变的应力状态时,Snoek 峰是由于金属点阵中填隙溶解原子的有序化而引

起的。第二个峰起源于替代-填隙 Snoek 反应。借助于这两个峰,净化或时效过程就能监测。当两个峰同时降低时,就开始沉淀。

Va 族难熔合金如 Nb-Zr 合金的第二个峰很容易被发现(Thurber 等.,1966,Szkopiak 和 Ahmad,1969)。然而,对于填隙原子含量低的钼和钨(及最终实验的难度),从第一个峰和第二个峰的观察也表明加入钛(Sun 和 Ma,1966)或铼(Booth 等.,1965)时,提高了氧的溶解度。

10.7.7.2 来自"颗粒"形成和分解的阻尼

在 VIa 族金属中观察到了阻尼值比 Snoek 峰高的宽峰(Schnitzel,1964)。对于淬火的钼,峰在 100 到 500 C之间扩展(于 1Hz),其高度以建立在反复试验和时效时间间隔基础上的一种复杂方法进行变化,并且在降低温度测量时,也会消失(Shiwa 等.,1990),这可通过直径大约为 2nm 的"颗粒"或填隙原子团聚体的形成和溶解得到解释,与正常尺寸的沉淀物不同,由于界面能的作用,这些"颗粒"或填隙原子团聚体是不稳定的。

· p. 637 ·

10.7.7.3 晶界阻尼

在 $0.4T_m$ 以上,由于晶界的粘滞行为,会出现高阻尼值的宽峰。在这种高温下对钨及一些钨合金作了试验(Schnitzel,1959;Berlec,1970;Kostkowski 和 Stolarz,1976)。阻尼值与存在的晶界数成正比。提高温度测定这种阻尼提供了有关组织变化的信息;通过阻尼值的突然下降可确认再结晶。纯的、掺杂的或加钍的钨和钨铼合金再结晶温度的差别也是这样确认的。

10.8 近期的发展和未来的展望

为了适应对难熔金属日益增长的需要,传统加工设备的生产能力和生产率在近几十年得以迅猛提高。

由于从加工成形模的模体中引入的杂质是随温度升高而增加的,无成形模模体的加工就变得重要了。这可以在太空的微重力环境中进行(在太空烧结实际上有助于避免钨重合金的偏聚)。有声的,气动的和电磁悬浮的低成本技术(因为它们局限于地球),都已被成功地试用于难熔金属(Weber 等.,1990)。然而,所有这些奇妙的方法几乎都难以作为大规模生产工艺而进行竞争,相反,先进的粉末冶金技术能够得到以前不可想象的纯度。因此没有必要仍然依靠这种耗资较大的多电子束熔炼的方法来保证电子工业所必需的 1ng/g 的低杂质含量(Anonymous,1989;Diesburg 和 Castel,1989)。

为获取高硬度和强度的细晶粒难熔金属而设计的新生产方法还处于发展中。在"熔体旋铸"工艺中液态金属通过飞溅急冷形成带和丝(Anonymous,1988b),细晶粒难熔合金也可通过高能大电流脉冲,采用粉末固结的方法而制得(Raghunathan 等,1991)。

尽管在寻找新的合金方面已取得了很大进展,但金属物理原理的习惯仍允诺进一步地完善。已用了很长时间的弥散硬化通过引入新的硬化剂而得到了改进,似乎是不能在一个可能的范围内通过时效硬化来优化力学性能。当工业规模生产合金时,也应该应用理论

的见解,如怎样通过共格沉淀相来硬化。应该更多地使用合金的形变热处理。

由于铌的低密度和低费用,有助于使其凌驾于钽之上。

如何避免单个晶粒覆盖掺杂钨丝的整个横截面仍然是灯丝研究中未解决的问题之一。具有高的强度和室温延展性的 ODS 钼,ODS-ZHM 和 ODS-MHC 合金以及含铼量低(3wt. %)的钼和钨合金(以及 ODS 中的变体)将会获得工业上的更多重视。随着氧化物弥散体的引入,不仅在细丝中,而且在粗棒或薄板中也可能形成一种伸长的和互锁的再结晶晶粒组织。

· p. 638 ·

具有低电子功函数的钍钨材料将会被含稀土氧化物的钨所取代。钨重合金和接触材料将变得和变形产品一样,加工成薄板、棒和几乎是成品的型材。

铬基合金的研究和开发将集中在提高低温延展性和高温强度以及低温和高温下对腐蚀性严重的气体和液体介质的抗腐蚀性。通过国家或国际机构而不是通过公司力量投资的长远发展,将不得不从利用这一鲜为人知的矿石资源不短缺的难熔金属技术潜力开始。

用晶态和非晶态难熔金属作为基体或作为增强组分的高温下抗下垂的复合材料,与先进的设计结合将大大拓宽难熔金属的应用范围。

人们将继续寻求有效防止气体反应的措施。所有难熔金属的低抗氧化性仍然是很严重的问题,这将促进保护涂层,包括低成本扩散层的开发。

10.9 参 考 文 献

Anonymous (1980), in: *Metals Handbook*, Vol. 3, 9th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 314–329.

Anonymous (1988a), *Vanadium*. Albany, OR: Teledyne – Wah Chang.

Anonymous (1988b), *Int. J. Refract. Hard Met. 7*, 15.

Anonymous (1989), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 8*, 90–92.

Begley, R. T., Harrod, D. L., Gold, R. E. (1968), in: *Refractory Metal Alloys: Metallurgy and Technology*. Machlin, I., Begley, R. T., Weisert, E. D. (Eds.). New York: Plenum, pp. 41–83.

Belz, L. H. (1959), in: *Reactive Metals*, Metall. Soc. Conf., Vol. 2: Clough, W. R. (Ed.). New York: Interscience, pp. 525–539.

Benesovsky, F. (1979), *Wolfram Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Ergänzungsband A1, 8. Aufl. Berlin: Springer.

Berlec, I. (1970), *Metall. Trans. 1*, 2677–2683.

Bildstein, H., Eck, R. (1977), in: *Preprints 9th Plansee Seminar*, Vol. 1: Benesovsky, F. (Ed.). Reutte: Metallwerk Plansee, No. 10.

Booth, J. G., Jaffee, R. I., Salkovitz, E. I. (1965), in: *Proc. 5th Plansee Seminar:* Benesovsky, F. (Ed.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 547–570.

Buckman, R. W., Jr. (1988), in: *Alloying:* Walter, J. L., Jackson, M. R., Sims, C. T. (Eds.). Metals Park, OH: ASM Int., pp. 419–445.

Carlen, J. C., Bryskin, B. D. (1992), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 11*, 343.

Chandler, W. T., Walter, R. J. (1968), in: *Refractory Metal Alloys: Metallurgy and Technology:* Machlin, I., Begley, R. T., Weisert, E. D. (Eds.). New York: Plenum, pp. 197–249.

Chang, W. H. (1964), *Trans. Am. Soc. Met. 57*, 5237–553.

Christian, J. W. (1983), *Metall. Trans. 14 A*, 1237–1256.

Clare, J. H., Crawmer, D. E. (1982), in: *Metals Handbook*, Vol. 7, 9th ed., Metals Park, OH: ASM Int., pp. 361–374.

Danninger, H., Lux, B. (1991), unpublished results.

Diesburg, D. E., Castel, E. D. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 3: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 371–378.

Dorn, J. E., Rajnak, S. (1964), *Trans. Metall. Soc. AIME 230*, 1052–1064.

Eck, R. (1974), *Pulvermetallurgie 22*, 165–174.

Eck, R. (1978), *Metall 32*, 891–894.

Eck, R. (1979), *Pulvermetallurgie 27*, 53–74.

Eck, R. (1980), *Wire Ind. 47*, 523–527.

Eck, R. (1981), in: *Proc. 10th Plansee Seminar*, Vol. 3: Ortner, H. M. (Ed.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 1–11.

Eck, R. (1984), Austrian Patent 386 843, Eur. Patent 172, 852.

Eck, R (1985a), in: *Proc. 11th Plansee Seminar*, Vol. 2: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 39–57.

Eck, R. (1985b), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 6 (3–4)*, 154–166.

Eck, R. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 1047–1063.

Eck, R., Pink, E. (1992), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 11*, 337–341.

Eck, R., Pink, E. (1993), in: *Proc. 13th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Eck, R. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 16–25.

Eck, R., Tinzl, J. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 829–843.

Eck, R., Bildstein, H., Simader, F., Stickler, R., Tinzl, J. (1988), in: *AGARD Conf. Proc.* No. 449: Bath, U. K.: NATO, pp. 21.1–21.11.

Eck, R., Eiter, J., Kneringer, G., Kawakami, N. (1990), in: *World Conf. on Powder, Metallurgy, PM '90*, Vol. 3: London: Institute of Metals, pp. 71–75.

Eck, R., Köck, W., Kneringer, G. (1991), in: *Mechanics of Creep of Brittle Materials – 2:* Cocks, A. C. F., Ponter, A. R. S. (Eds.). London: Elsevier, pp. 202–217.

Edmonds, D. V. (1991), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 10*, 15–26.

Ekbom, L. B. (1988), *Scand. J. Metall. 17*, 84–89.

Ekbom, L. B., Lindegran, U., Andersson, J. E. (1988), *Int. J. Refract. Hard Met. 7*, 210–214.

Endo, M., Kimura, K., Udagawa, T., Tanabe, S., Seto, H. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 37–52.

Fromm, E., Gebhardt, E. (1976), *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Berlin: Springer.

Frost. H. J., Ashby, M. F. (1982), *Deformation-Mechanism Maps*. Oxford: Pergamon.

Fukasawa, Y., Matsumoto, T., Ogura, S., Koizumi, H. (1985), in: *Proc. 11th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 295–308.

Gaál, I. (1989), in: *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten:* Pink, E., Bartha, L. (Eds.). London: Elsevier, pp. 141–174.

Gaál, I., Lipták, L., Radnóczi, G., Povarova, K. B., Makarov, P. V., Zavarzina, E. K. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 65–73.

Gandhi, C., Ashby, M. F. (1979), *Acta Metall. 27*, 1565–1602.

Gennari, U., Kny, E., Gartner, T. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 3: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 587–614.

Gerardi, S. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 565–571.

German, R. M. (1985), *Liquid Phase Sintering*. New York: Plenum.

German, R. M., Hanafee, J. E., DiGiallonardo, S. L. (1984), *Metall. Trans. 15 A*, 121–128.

Gessinger, G. H., Fischmeister, H. F. (1972), *J. Less-Common Met. 27*, 129–141.

Gocht, W. (1974), *Handbuch der Metallmärkte*. Berlin: Springer.

Goetzel, C. G. (1984), in: *Metals Handbook*, Vol. 7, 9th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 551–566.

Goetzel, C. G., Lavendel, H. W. (1965), in: *Proc. 5th Plansee Seminar:* Benesovsky, F. (Ed.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 149–162.

Gold, R. E., Harrod, D. L. (1979), *J. Nucl. Mater. 85 & 86*, 805–815.

Goyer, R. A. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 1233–1269.

Grill, R., Kny, E., Seeber, B. (1989), in: *Proc. 12th* Plansee Seminar, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 989–1006.

Hagel, W. C., Shields, J. A., Tuominen, S. M. (1984), in: *Proc. Symp. on Refractory Technology for Space Nuclear Power Applications:* Oak Ridge: Techn. Inf. Center, U.S. Dept. Energy, pp. 98–113.

Harrod, D. L., Gold, R. E. (1980), *Int. Met. Rev. 25*, 163–221.

Heitzinger, F. (1974), in: *Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 8:* Hausner, H. H., Smith, W. E. (Eds.). Princeton, NJ: Am. Powder Metall. Inst., pp. 371–390.

Heraeus (1975), Data Sheet, Hanau, Germany.

Horacsek, O. (1989a), in: *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten:* Pink, E., Bartha, L. (Eds.). London: Elsevier, pp. 175–188.

Horacsek, O. (1989b), in: *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten:* Pink, E., Bartha, L. (Eds.). London: Elsevier, pp. 251–265.

Inouye, H. (1968), in: *Refractory Metal Alloys: Metallurgy and Technology*. Machlin, I., Begley, R. T., Weisert, E. D. (Eds.). New York: Plenum, pp. 165–195.

Jakobeit, W., Bulla, W., Eck, R., Ullrich, G. (1985), in: *Proc. 11th Plansee Seminar*, Vol. 2: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 17–29.

Johnson, W. L. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 804–821.

Kieffer, R., Braun, H. (1963), *Vanadin, Niob und Tantal*. Berlin: Springer.

Kieffer, R., Jangg, G., Ettmayer, P. (1971), *Sondermetalle*. Wien: Springer.

Klein, M. J., Metcalfe, A. G. (1973), *Metall. Trans. 4*, 2441–2448, 2449–2454.

Klopp, W. D. (1975), *J. Less-Common Met. 42*, 261–278.

Kostkowski, A., Stolarz, S. (1976), *Planseeber. Pulvermetall. 24*, 12–31.

Kreilick, T. S. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 1043–1059.

Krock, R. H., Shepard, L. A. (1963), *Trans. Metall. Soc. AIME 227*, 1127–1134.

Kubin, L. K. (1976), *Rev. Deform. Behav. Mater. 1*, 244–288.

Kumar, A., Eyre, B. L. (1980), *Proc. R. Soc. London A370*, 431–458.

Lambert, B., Droegkamp, R. E. (1984), in: *Metals Handbook*, Vol. 7, 9th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 765–772.

Lambert, J. B. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 557–585.

Le Lay, L. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 1077–1081.

Leichtfried, G., Wetzel, S. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 1023–1046.

Li, C. J., German, R. M. (1984), *Int. J. Powder Metall. Powder Technol. 20*, 149–162.

Linke, J., Akiba, M., Ando, T., Coad, J. P., Deschka, S., Wallura, E. (1992), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 11*, 357–365.

Lison, R., Ambroziak, A., Horn, H. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 75–105.

Lundberg, L. B., Ohriner, E. K., Tuominen, S. M., Whelan, E. P. (1985), in: *Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and Its Alloys:* Miska, K. H., Semchyshen, M., Whelan, E. P. (Eds.). Greenwich, CT: AMAX, pp. 71–79.

Lupton, D. (1991), *Sondermetalle*, Bericht Nr. 2. Ostfildern, Germany: Techn. Akademie Esslingen.

Marschall, R. W., Holden, F. C. (1966), in: *High Temperature Refractory Metals*, Metall. Soc. Conf. Vol. 34: Fountain, R. W., Malt, J., Richardson, L. S. (Eds.). New York: Gordon & Breach, pp. 129–159.

Mazey, D. J., English, C. A. (1984), *J. Less-Common Met. 100*, 385–427.

Neges, J. (1994), Diploma Thesis, Montanuniversität Leoben.

Northcott, C. (1956), *Molybdenum*. London: Butterworth.

Novick, D. T., Machlin, E. S. (1968), *Trans. Am. Soc. Met. 61*, 777–783.

Ogura, S., Hayashi, K. (1991), in: *Tungsten 1990* (5th Int. Tungsten Symp.). Shrewsbury: MPR Publ. Serv. Ltd., pp. 140–149.

Peng, K. Y., Zhao, H. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 547–560.

Penrice, T. W. (1984), in: *Metals Handbook*, Vol. 7, 9th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 688–691.

Perkins, R. A. (1968), in: *Refractory Metal Alloys: Metallurgy and Technology:* Machlin, I., Begley, R. T., Weisert, E. D. (Eds.). New York: Plenum, pp. 85–120.

Pink, E. (1986), *J. Mater. Sci. 3*, 450–451.

Pink, E. (1986), *Int. J. Refract. Hard Met. 5*, 192–199.

Pink, E., Arsenault, R. J. (1979), *Prog. Mater. Sci. 24*,

1–50.

Pink, E., Bartha, L., (Eds.) (1989), *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten*. London: Elsevier.

Pink, E., Gaál, I., (1989), in: *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten:* Pink, E., Bartha, L. (Eds.). London: Elsevier, pp. 209–233.

Pink, E., Sedlatschek, K. (1969), *Metall 23*, 1249–1257.

Pink, E., Schrank, J., Shiwa, Y., Eck, R. (1985), in: *Proc. 11th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 211–228.

Pionke, L. J., Davis, J. W. (1979), in: *Technical Assessment of Niobium Alloys Data Base for Fusion Reactor Application:* St. Louis: McDonnell Douglas, p. 30.

Predmore, R. E., Arsenault, R. J., Sparks, C. J., Jr. (1972), in: *Proc. 1971 Int. Conf. on the Mechanical Behavior of Materials*, Vol. I. Tokyo: The Society of Materials Science, Japan, pp. 18–30.

Raghunathan, S. K., Persad, C., Bourell, D. L., Marcus, H. L. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 131*, 243–253.

Rieck, G. D. (1967), *Tungsten and Its Compounds*. Oxford: Pergamon.

Rostocker, W. (1958), *The Metallurgy of Vanadium*. New York: Wiley.

Ryan, N. E., Martin, J. W. (1969a), in: *Proc. 6th Plansee Seminar:* Benesovsky, F. (Ed.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 182–207.

Ryan, N. E., Martin, J. W. (1969b), *J. Less-Common Met. 17*, 363–376.

Savitsky, Y. M., Povarova, K. B., Makarov, P. V., Zavarzina, Y. K. (1977), *Planseeber. Pulvermetall. 25*, 168–185.

Savitsky, Y. M., Povarova, K. B., Makarov, P. V. (1982), *Z. Metallkd. 73*, 92–97.

Schider, S., Plenk, H., Pflüger, G., Thoma, H., Stickler, R., Weiß, B., Gartner, T., Ennemoser, K. (1985), in: *Proc. 11th Plansee Seminar*, Vol. 3: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 9–36.

Schnitzel, R. H. (1959), in: *Reactive Metals*, Metall. Soc. Conf. Vol. 2: Clough, W. R. (Ed.). New York: Interscience, pp. 245–263.

Schnitzel, R. H. (1964), *Trans. Metall. Soc. AIME 230*, 609–611.

Seigle, L. L., Dickinson, C. D. (1963), in: *Refractory Metals and Alloys II*, Metall. Soc. Conf. Vol. 17: Semchyshen, M., Perlmutter, I. (Eds.). New York: Gordon & Breach, pp. 65–116.

Šesták, B., Seeger, A. (1978), *Z. Metallkd. 69*, 195–202, 355–363, 425–432.

Shen, Y. S., Lattari, P., Gardner, J., Wiegard, H. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 840–868.

Shiwa, Y., Stüwe, H. P., Pink, E. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 819–824.

Slade, P. G. (1986), *Int. J. Refract. Hard Met. 5*, 208–214.

Smathers, D. B. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 1060–1076.

Smith, D. L., Loomis, B. A., Diercks, D. R. (1985), *J. Nucl. Mater. 135*, 125–139.

Snow, D. B. (1989), in: *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tunsten:* Pink, E., Bartha, L. (Eds.). London: Elsevier, pp. 189–202.

Stephens, J. R. (1970), *Metall. Trans. 1*, 1293–1301.

Stephens, J. R., Petrasek, D. W., Titran, R. H. (1990), *Int. J. Refractory Met. Hard Mater. 9*, 96–103.

Stoloff, N. S. (1969), in: *Fracture*, Vol. VI: Liebowitz, H. (Ed.). New York: Academic, pp. 1–81.

Subhash, G., Lee, Y. J., Ravichandran, G. (1994), *Acta Metall. Mater. 42*, 319–340.

Sully, A. H., Brandes, E. A. (1967), *Chromium*, 2nd ed.: London: Butterworths.

Sung, C. Y., Ma, Y. L. (1966), *Acta Metall. Sin. (Jinshu Xuebao) 9*, 181–188.

Suzuki, S., Matsui, H., Kimura, H. (1981), *Mater. Sci. Eng. 47*, 209–216.

Szkopiak, Z. C., Ahmad, M. S. (1969), in: *Proc. 6th Plansee Seminar:* Benesovsky, F. (Ed.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 345–356.

Thurber, W. C., Distefano, J. R., Kollie, T. G., Inouye, H., McCoy, H. E., Stephenson, R. L. (1966), in: *High Temperature Refractory Metals*, Metall. Soc. Conf. Vol. 34: Fountain, R. W., Malt, J., Richardson, L. S. (Eds.). New York: Gordon & Breach, pp. 59–77.

Tietz, T. E., Wilson, J. W. (1965), *Behavior and Properties of Refractory Metals*. London: E. Arnold Publ. Ltd.

Trefilov, V. I., Milman, Y. V. (1989), in: *Proc. 12th Plansee Seminar*, Vol. 1: Bildstein, H., Ortner, H. M. (Eds.). Reutte: Metallwerk Plansee, pp. 107–131.

Trefilov, V. I., Moiseev, V. F. (1978), *Dispersnie Chastitsy b Tugoplavkikh Metallakh*. Kiev: Naukova dumka.

Wadsworth, J. (1983), *Metall. Trans. 14 A*, 285–294.

Wadsworth, J., Klopp, W. D. (1985), in: *Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and Its Alloys:* Miska, K. H., Semchyshen, M., Whelan, E. P. (Eds.). Greenwich, CT: AMAX, pp. 127–133.

Wang, C. T., Webster, R. T. (1982), in: *Metals Handbook*, Vol. 5, 9th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 659–666.

Warnes, W. H. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, 10th ed.: Metals Park, OH: ASM Int., pp. 1030–1042.

Warren, R. (1989), in: *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten:* Pink, E., Bartha, L. (Eds.). London: Elsevier, pp. 293–301.

Weber, J. K. R., Krishnan, S., Nordine, P. C. (1990), in: *Refractory Metals: Extraction, Processing and Applications:* Liddell, K. N. C., Sadoway, D. R., Bautista, R. G. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 169–180.

Wilcox, B. A. (1968), in: *Refractory Metal Alloys: Metallurgy and Technology:* Machlin, I., Begley, R. T., Weisert, E. D. (Eds.). New York: Plenum, pp. 1–39.

Wilkinson, W. D. (1969), *Properties of Refractory Metals*. New York: Gordon & Breach.

Witzke, W. R., Raffo, P. L. (1971), *Metall. Trans. 2*, 2533–2539.
Wukusick, C. S. (1967), in: *Refractory Metals and Alloys IV*, Vol. I; Metall. Soc. Conf. Vol. 41: Jaffee, R. I., Ault, G. M., Maltz, J., Semchyshen, M. (Eds.). New York: Gordon & Breach, pp. 231–245.
Yih, S. Y. H., Wang, C. T. (1979), *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications*. New York: Plenum.
Yin, J. S., Lü, Z., Xing, Y. H. (1992), *Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 11*, 351–356.
Zitter, H., Plenk, H., Jr. (1987), *J. Biomed. Mater. Res. 21*, 881–896.

一般阅读资料

ASM-International Handbook Committee (Eds.) (1990, 1991, 1993), *Metals Handbook*, 10th ed. Metals Park, OH: ASM International. Vol. 2, pp. 565–571, 1091–1201; Vol. 4, pp. 815–819; Vol. 6, 580–582, 941–947.
Bildstein, H., Ortner, H. M., Eck, R. (Eds.) (1985, 1989, 1993), *Proc. 11th–13th Plansee Seminars*. Reutte: Metallwerk Plansee.
International Tungsten Industry Association (ITIA) (Eds.) (1991), *Tungsten 1990* (Proc. 5th Int. Tungsten Symp.). Shrewsbury, UK: MPR Publ. Serv. Ltd.
Kieffer, R., Braun, H. (1963), *Vanadin, Niob und Tantal*. Berlin: Springer.
Kieffer, R., Jangg, G., Ettmayer, P. (1971), *Sondermetalle*. Vienna: Springer.
Miska, K. H., Semchyshen, M., Whelan, E. P. (Eds.) (1985), *Physical Metallurgy and Technology of Molybdenum and its Alloys*. Greenwich, CT: AMAX.
Pink, E., Bartha, L. (Eds.) (1989), *The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten*. London: Elsevier.
Rieck, G. D. (1967), *Tungsten and Its Compounds*. Oxford: Pergamon
Rostoker, W. (1958), *The Metallurgy of Vanadium*. New York: Wiley.
Sully, A. H., Brandes, E. A. (1967), *Chromium*, 2nd ed. London: Butterworth.
Tietz, T. E., Wilson, J. W. (1965), *Behavior and Properties of Refractory Metals*. London: E. Arnold.
Trefilov, V. I., Mil'man, Yu. V., Firstov, S. A. (1975), *Fizicheskie ocnovy prochnosti tugoplavkikh metallov*. Kiev: Naukova dumka.
Trefilov, V. I., Moiseev, V. F. (1978), *Dispersnie chastitsy b tugoplavkikh metallakh*. Kiev: Naukova dumka.
Yih, S. Y. H., Wang, C. T. (1979), *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications*. New York: Plenum.

11　金属间化合物

Gerhard Sauthoff
Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany
（唐仁政 译）

目　录

符号与缩语表

A	无量纲因子
A_{diff}	无量纲因子
a,b,c	晶格常数
B	磁感应强度
b	柏氏矢量长度
D	有效扩散系数
d	有效扩散长度
G	Gibbs 自由能;切变模量
H	焓
H	磁场强度
H_{form}	生成焓
H_{fus}	燃烧焓
H_{total}	相的总焓
H_{vap}	汽化焓
k	玻尔兹曼常量
K_{IC}	断裂韧性
M_S	马氏体形成温度
S	熵
T	绝对温度

T_m	熔化温度
$\dot{\varepsilon}$	二次应变速率
$\dot{\varepsilon}_{diff}$	扩散蠕变速率
σ	外加应力,作用应力
σ_{th}	临界应力
Ω	原子体积
APB	反相畴界
BDTT	脆延转变温度
EL	伸长率
HPSN	热压氮化硅
LPS	长周期超结构,长程有序结构
NASP	国家航天飞机
ODS	氧化物弥散强化
PST	多级孪生
REPM	稀土永久磁铁
tcp	拓扑密排
TMP	形变热处理
UTS	极限抗拉强度
VEC	价电子浓度
VLSI	超大规模集成电路
YS	屈服强度

·p.647·

具有特定成分的一些金属晶体，即金属间化合物，它们之所以是脆性的，可能是由于缺乏能够产生滑移的晶面，此外还存在易形成裂纹的结构特征。

Tammann and Dahl(1923)

11.1 前　　言

11.1.1 金属间化合物的定义及本章内容概述

金属间化合物是由各种金属组成的中间相和化合物的简略总称，它们可形成数量极大、种类繁多的材料，在下列各节中将分别详细叙述。根据一种简单的定义(Schulze，1967;Girgis，1983)，金属间化合物是由金属组成的化合物，其晶体结构不同于组成它的金属，它包括金属间相和有序合金。近十多年来已经发现了大量的金属间化合物，其数量还在增多。在材料科学与技术领域中感兴趣的是关于它们在高温下的应用，并希望在金属间化合物的基础上发展新型结构材料。世界各国都在对各种材料进行研究开发，特别是美国、日本和德国。这些内容是本章讨论的主要问题。然而，应当注意到，除了具有优良高温性能的金属间化合物以外，还有另一些具有优良物理性能的金属间化合物，因而它们很早就作为新型功能材料得到了开发，对这些内容本章也将论述。

由于对金属间化合物做了大量工作，以及人们对它们的极大兴趣，近年来召开了很多有关金属间化合物材料研究开发的学术会议、专题研讨会，这些研究工作的结果已收集在相应的会议论文集内，也有些发表在一些学术杂志和研究报告中。在这些论文集和科技杂志中，有关金属间化合物的各种见解的评述性论文数量逐渐增多。此外，对于金属间化合物的一些独特见解，在材料科学与技术丛书(MST)的各卷中均有论述，例如第1卷中由Pettifor，Ferro和Saccone所写各章，第五卷中由Delaey、Inden和Pitsch所写各章，第6卷中由Umakoshi和Mukherjee所写各章。

本章的目的是对于那些已经被选作材料来研究，或者是过去认为、现在仍然认为是有希望作为材料来开发的金属间化合物作一个系统的说明，指出其特性，讨论控制所观察到的各种行为的物理机制以及存在的问题，评价各种材料的开发现状和前景。然而由于这些工作是大量的，而且内容不断增多，许多研究工作的内容尚未公开发表，所以本章的内容不可能十分详尽。

·p.648·

在前言部分，简要叙述了金属间化合物的发展史之后，我们参考MST各卷中有关章节，讨论了金属间化合物的基本原理，特别是相的稳定性，原子键合与基本性质的关系，各种金属间化合物分类的标准，然后叙述了各种金属间化合物及相应材料的研究情况，最后评价了研究开发的必要性和前景。

11.1.2 历史回顾

Westbrook已经相当详细地叙述了金属间化合物的发展史，他是本世纪60年代以来

研究和开发金属间化合物的中心人物之一(Westbrook,1967,1970,1977,1993)。所以本章只列举他的工作的某些要点。

自从开始有冶金术以来,就已经使用了金属间化合物。如表 11-1 所示(专业术语见 MST 第一卷中 Ferro 和 Saccone 所写章节)。最初是从使用低熔点合金系而得到某些金属间化合物,其应用则是由于金属间化合物具有高的硬度,良好的耐磨性,同时还具有金属特性(Westbrook,1977)。由于金属间化合物具有的金属特性,它们可以抛光,因而作为装饰材料也有许多重要的用途。例如古埃及用的青铜涂层,古代中国人、伊特拉斯坎(Etruscans)人和罗马人用的青铜镜(Westbrook,1977)。这里还要提到一些具有美丽颜色的金属间化合物,例如早就发现的紫色 Cu_2Sb(Regulus of Venus)(Westbrook,1977)。

表 11-1 过去和现在应用的一些金属间化合物(Sauthoff,1989)

开始使用年代大约时间	材料或工艺	相	应用	参考文献
公元前 2500 年		Cu_3As	青铜工艺涂层等(埃及、安纳托利亚、英国)	Westbrook(1977)
公元前 100 年	黄铜	CuZn	货币、装饰部件(罗马)	Gmelin-Institut(1955)
0	高锡青铜	$Cu_{31}Sn_8$	镜子(中国)	Westbrook(1977)
600	汞齐	$Ag_2Hg_3+Sn_6Hg$	牙科修补(中国)	Westbrook(1977) Waterstrat(1990)
1500	汞齐	Cu_4Hg_3	牙科修补(德国)	Paufler(1976), Westbrook(1977) Waterstrat(1990)
1505	汞齐	Sn_8Hg	镜面(威尼斯)	Westbrook(1977)
1540	活字合金	SbSn	印刷	Westbrook(1977)
1910	Acutal	$(Cu,Mn)_3Al$	水果刀(德国)	Heusler(1989)
1921	坡莫合金	Ni_3Fe	高导磁合金	Bozorth(1951)
1926	铁钴钒磁性合金	FeCo(−2V)	软磁合金	Bozorth(1951),Chen(1961)
1931	铝镍钴磁钢	NiAl-Fe-Co	永磁材料	De Vos(1969)
1935	铁硅铝磁性合金	$Fe_3(Si,Al)$	磁头材料	Yamamoto(1980)
1938	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	CuZn-Al $(Cu,Ni)_3Al$	形状记忆合金	Hodgson(1990)
1950	铝化物涂层	NiAl,CoAl	表面保护涂层	Nicholls and Stephenson(1991)
1956	高级电阻合金	$MoSi_2$	电热元件	Fitzer and Rubisch(1958)
1961	A15 型化合物	Nb_3Sn	超导体	Westbrook(1977), Geballe and Hulm(1986)
1962	Nitinol	NiTi	形状记忆合金	Delaey 等(1974) Hodgson(1990)
1967	Co-Sm 磁铁	Co_5Sm	永久磁铁	Stadelmaier 等(1991), Westbrook(1977),Buschow(1986)

在上世纪，随着物理冶金学的发展，金属间化合物成为了科学研究的一个课题，Karsten(1839)在德国报道了形成金属间化合物的第一个实例(Westbrook,1967,1970)。在20世纪初，德国的Tammann在Göttingen，俄罗斯的Kurnakov在圣彼得堡开始发起了对金属间化合物进行大规模的深入的研究工作。通过这些工作，写出了许多研究报告(例如Kurnakov,1900;Tammann,1903,1906;Kurnakov和Zhemchuzhny,1908;Tammann和Dahl,1923)。在本世纪的最初十年里，对金属间化合物的早期研究工作包括：为了建立相图而进行的相稳定性、相平衡和相反应的研究，以及对各种性能的研究，包括化学和电化学性能，物理性能(包括磁性能和超导性能在内)，力学性能。对于这些研究工作Tammann已在论文中作了综述(1932)。就力学特性而论已经知道金属间化合物的高硬度和脆性是同时并存的，对这种现象的原因也作了研究(Tammann和Dahl,1923)。

在本世纪初，金属间化合物被应用且主要作为功能材料应用，如表11-1中所列举的例子。实际上，首先是由于某些相具有特殊的磁性而实现了工业应用，并开发出了相应的工程材料。例如铁硅铝磁性合金(Sendust合金)，具有良好的磁性和耐磨性，广泛用作磁带录音机的磁头(Yamamoto,1980;Brock,1986)。本世纪50年代以后，由于A15结构相为基的新型超导材料的开发，开辟了金属间化合物的另一个重要用途——用作超导磁体(B. W. Roberts,1967;Westbrook,1977;Dew-Hughes,1986)。近三十年来，第三类功能材料，形状记忆合金，利用了马氏体相变的原理，并且又发现了多方面的用途(例如：Otsuka和Shimizu,1986)。

· p. 649 ·

另一类重要的功能材料，是由第三族和第五族元素形成的化合物，如InSb、InAs、GaAs等，它们已应用于电子、热电发电(C. S. Roberts,1967;Cadoff,1967)。这些相的组成元素有金属、半金属和非金属，形成的化合物是半导体。这些金属间化合物半导体不属于具有金属特性的金属间化合物一类。

· p. 650 ·

由于金属间化合物的脆性，在过去没有发现它可以用作结构材料。只有一个例外，就是汞齐一直是用作补牙材料(Westbrook,1974,1977)。另一方面，各种金属间化合物成功地用于作为结构材料的合金中的强化相(Westbrook,1970)。显然，由于金属间化合物硬度高和稳定性好，有希望用作高温结构材料，为了弄清楚金属间化合物作为结构材料应用的问题，实际上在50年代初期就已经开始了许多研究工作(Westbrook,1960a,b)。鉴别了各种可供选择的相，但是由于没有解决脆性问题，阻碍了各种材料的开发，因此，在20世纪60年代，各项研究工作逐渐停止(Westbrook,1965,1970,1977;Ryba,1967;Liu和Stiegler,1984;Cahn,1989;Liu等1990)。

这些研究工作的结果之一是在$MoSi_2$化合物基础上开发了电热元件(见表11-1)，因为$MoSi_2$具有优良的化学性能，例如在非常高的温度下的抗氧化性能好(Fitzer和Rubisch,1958;Schrewelius和Magnusson,1966)。在这方面，应当提到表面涂层，它是在研究高温合金过程中，为保护被涂的基体材料能抗高温腐蚀而研究开发的，首选涂层材料就是NiAl、CoAl等一些金属间化合物(Nicholls和Stephenson,1991)。

应当指出，上面提到的二硅化钼并不是一种典型的金属间化合物，因为硅不是金属而是半导体。众所周知，硅与金属结合生成具有金属性能的化合物，例如$MoSi_2$，同时也是具

有半导体性质的化合物(Nowotny,1963),也就是说,硅化物是由金属间化合物到金属与非金属化合物的一个标志。尽管如此,按惯例仍将硅化物列入金属间化合物领域内,因为它们与金属有许多相似之处(Wehrmann,1967)。

第一种经过充分研究并且成功地开发出的结构材料是钛铝化合物 Ti_3Al 和 TiAl,在20 世纪 70 年代初对该材料变形的基本理论进行了研究(Shechtman 等 1974;Fleischer 等,1989a;Schneibel 等,1986),其实早在 20 世纪 50 年代就已经有人认为这些相有可能用于高温(McAndrew 和 Kessler,1956)。这方面的研究开发工作至今仍在继续。

另一种研究得比较充分并取得较好结果的结构材料是镍铝化合物 Ni_3Al,它在高温合金中是起强化作用的第二相,也是在 20 世纪 50 年代就提出可能作为结构材料的相(Liu 和 Stiegler,1984)。当发现在该化合物中加入少量硼有"韧化"作用时,这项研究工作引起了轰动(Aoki 和 Izumi,1979;Liu 和 Koch,1983),因为发现这种"韧化"作用是对金属间化合物的研究工作所取得的重大突破,它激励了全体研究人员,并且还提高了人们对于金属间化合物的兴趣。愈来愈多的研究组开展了对金属间化合物的研究工作。近十年来,许多人都把 Ni_3Al 选作研究课题。20 世纪 70 年代初,已经开始了对具有 Ni_3Al 结构的四元相 $(Fe,Co,Ni)_3V$ 的研究(Liu 和 Inouye,1979)。由于这些成功的研究,最近已促进了对其它一些稀有金属相的研究,目的是开发低密度和(或)高使用温度的材料(例如 Sauthoff,1989)。这些年来的各项研究开发工作涉及到了许多领域,这些是下文要叙述的内容。

· p. 651 ·

11.2 一般原理

11.2.1 结合键、晶体结构及相稳定性

由于异类原子之间键合强度比同类原子的键合强度大,才形成金属间化合物,因此金属间化合物是原子呈有序分布的特定晶体结构,这些原子都被异类原子包围。这种晶体结构的简单例子示于图 11-1。在 MST 的第一卷中 Ferro 和 Saccone 已对金属间化合物的晶体结构进行了论述。

金属间化合物的晶体结构是由晶体中原子间的键合特征和键合强度所确定的,而这又取决于各种原子的特定的电子排布,然而结构类型和组成原子性质之间的关系是复杂的。为了把结构类型和相的类型联系起来,即为了预测一个给定的相或一组相的晶体结构,已采用了各种判别标准,而且不能期望所有金属间化合物所表现的金属键合与组成它的金属类似,这些问题都反复详细地讨论过,习惯上根据不同的判据对金属化合物进行分类(例如 Nevitt,1963;Schulze,1967;Schubert,1967;Laves,1967;Girgis,1983;Hafner,1987;Pettifor,1988;以及 MST 第一卷中 Pettifor,Ferro 和 Saccone 所写各章节)。应当注意,由于各作者对各种金属间化合物的着重面不同,这些分类并不十分确切,为了说明这个问题,下面对三种重要的(或者说三种不同的)金属间化合物作简要说明。

· p. 652 ·

由元素周期表中左边和右边的金属元素形成的 Zintl 相,其特点是电子轨道完全被填

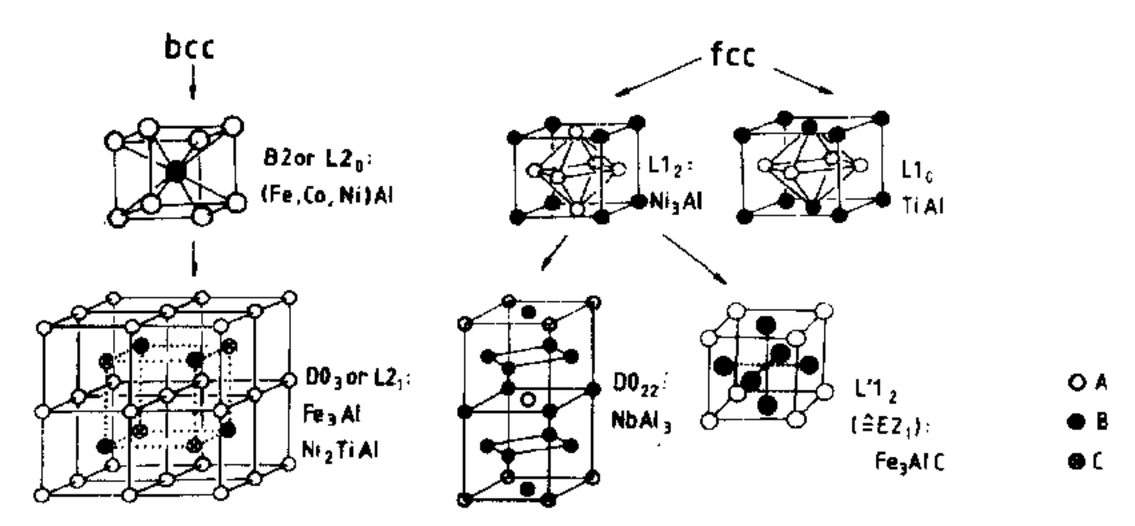


图 11-1　某些简单的金属间化合物的晶体结构。它们是从 b.c.c. 和 f.c.c. 结构中衍生出来的(Sauthoff,1989)

满,通常是填满八重外层(Laves,1967;Schäfer 等,1987;Schmidt,1987),因而可以把它们看作是满足通常的化学价规则的正常价化合物(GirGis,1983;Hafner,1987)。这些 Zintl 相的晶体结构和典型盐类的结构特征一样。例如 NaTl 就是立方 B32 结构[1](此处和下文中晶体结构都是采用 Strukturbericht 表示法),Mg_2Si 是立方 C1 结构(Villars 和 Calvert,1991),因此预计它们是离子键。然而,根据特定的电子分布,发现了各种类型的键(离子键、金属键和共价键)及混合键。也就是说,可以把 Zintl 相看作电子化合物,因为其电子能带结构的能量占总能量的大部分,而且晶体结构的类型是与特定的价电子浓度(每个原子的平均价电子数)有关的(Hafner,1987)。

众所周知的电子化合物就是 Hume-Rothery 相,它具有立方 B2 结构,例如高温下的 β-黄铜和过渡族金属铝化物 FeAl、NiAl、CoAl;或复杂立方 A13 结构(β-Mn 型),例如 Zn_3Co,Cu_5Si,或密排六方 A3 结构;例如 Cu_3Ga,Ag_3Al,其价电子浓度 VEC=3/2;复杂立方 $D8_2$ 结构(γ-黄铜型),其价电子浓度 VEC=21/13,例如 Cu_5Zn_8,Fe_5Zn_{21}[2],以及价电子浓度 VEC=7/4,具有 A3 结构的电子化合物,例如 $CuZn_3$,Ag_5Al_3(Girgis,1983)。在这些金属间化合物中,尽管有类金属的能带结构,但其键合不是纯金属键,例如已经发现上述 NiAl 的键合实质上是带有一些金属特性的共价键,而并非离子键(Fox 和 Tabbernor,1991)。这可以从 Ni、Al 和 NiAl 的能带结构来理解(Engell 等,1991)。基于近代的从头计算,实际上已经表明,严格说来,B2 结构的铝化物不是 Hume-Rothery 电子化合物(Schultz 和 Davenport,1993)。这意味着确定晶体结构与价电子浓度关系的 Hume-Rothery 规则,只是对键合情况提供了一个十分简单的描述,然而这种描述和实际符合得很好,故此规则是有用的。

另一些金属间化合物的主要特点是组成原子有一定的尺寸比和堆垛方式,因而称为尺寸因素化合物或拓扑密排金属间化合物,或者也称为 Frank-Kaspar 相(Wernick,1967;

1) NaTl 应不属正常价化合物。——译者注
2) 原文误为 Fe_5Zn_2。——译者注

Girgis，1983；Watson 和 Bennett 1985；Hafner，1987）。这些金属间化合物中重要的一类是上节提到过的 A15 相。Laves 相是众所周知的尺寸因素化合物，它成为数量最多的一类金属间化合物，其晶体结构为六方 C14，立方 C15 或六方 C36，$MgZn_2$、$MgCu_2$、$MgNi_2$ 分别为其典型代表（Wernick，1967）。价电子浓度也是这类金属间化合物的一个重要因素，因为可以由它来判断属于三种晶体结构中的那一种。这些相的结构特点是对称性高，原子配位数高、密度高、与金属非常类似。其实，根据现有资料，Laves 相基本上是金属键（Schulze，1967；Hafner，1987）。

· p. 653 ·

有一些相是通过组成元素的固溶体在熔化温度以下发生了一种降低晶体对称性的相变形成的，这就是大家熟知的 Kurnakov 相（Kornilov，1967）。最简单的情况，相变是由于在固溶体晶格中发生有序反应的结果，从而也得到了超结构。借助原子有序化而生成的相的例子如具有 $D0_3$ 结构的 Fe_3Al（它是从 b. c. c. 固溶体经二级有序化而生成的）（见 11. 5. 1 节）、$L1_2$ 结构的 Ni_3Fe（见 11. 4. 2. 2 节）、$L1_0$ 结构的 CuAu 和 $L1_2$ 结构的 Cu_3Au（见 11. 6. 4 节），后三种相是从 f. c. c. 固溶体生成的。这种具有超结构的原子有序化是由于异类原子的结合力强于同类原子结合力所引起的。通常认为异类原子与同类原子结合力之差就是相互作用能以及与之有关的有序能，因此晶体稳定性较高、有序化温度较高的，预计相互作用能也较高。有序化的程度取决于温度和成分，对于一个给定的相，有序化程度以及有序/无序转变温度可将其作为相互作用能的函数模拟至不同的近似程度，例如用简单的 Bragg-Williams 模型的一级近似，或者用群集变分法或 Monte-Carlo 法的更高的近似法（De Fontaine，1979；也可见 MST 第 5 卷中由 Binder、Inden 和 Pitsch 所写章节）。除了近似程度外，对于相的稳定性及相图计算而言，这些模型的准确性还取决于对相互作用能的了解以及相互作用能是否满足原子键合状态的特征。对各种过渡族金属系的分析表明，用群集变分法或 Monte Carlo 法模型所得结果与大多数实验结果吻合。然而在某些情况下，对 b. c. c. 结构的化合物，由简单的 Bragg-Williams 模型比用较复杂模型得出的结果更好（MST 第 5 卷中 Inden 和 Pitsch 所写章节）。

由此得出，单个的简单原子参数，如相互作用能、原子尺寸或价电子浓度只有有限的正确性，一般来说，它们不足以作为组成元素的函数来预测相的稳定性。如果考虑组成元素的电子排布特征（这可由元素在周期表中的位置反映出来），就会得到更好的和更全面的原子性质和化合物晶体结构之间的关系。事实上，已经发现了一种能较好地表示这种关系的方法，但是由于没有考虑形成化合物时所引起的电子排布的变化，所以最后得到的结构图形仍然是有局限性的（Pettifor，1988；Villars 等，1989）。

· p. 654 ·

应当得到的结论是：一种金属间化合物的晶体结构和键合特征，只有在量子力学的基础上，对特定相进行从头计算这一有效途径预测出来（Hafner，1987；Majewski 和 Vogl，1989）。在这方面已经取得了很大进展（Györffy 等，1991）、而且对于具有不太复杂结构的各种重要的相，为了确定相的稳定性，已经计算了作为晶格结构函数的晶体能（Freeman 等，1991；Bose 等，1991；Lin 等，1991；Pettifor 和 Aoki，1991；Gonis 等，1991；Becker 等，1991；Vignoul 等，1991；Sluiter 等，1990；Huang 等，1991；De Fontaine 等，1991；Turchi 等，1991）；也可参阅 MST 第 1 卷中 Pettifor 所写章节。然而即使在简单的情况下，这些计算

也很费时间，为了对晶体结构较复杂的多元相(即三元、四元等)的实用材料的研究开发提出指导性意见，还必须做更多的研究工作。

从本节讨论中可以得知，金属间化合物根本不能形成一组类似的材料，金属间化合物一词包含了许多种不同的相，它们的结合键，晶体结构和性能都有很大差别，因此不能根据所有的金属间化合物来一般地讨论其性能，只能就某特定的金属间化合物来讨论。

可以认为，一种金属间化合物的特定晶体结构明显地反映了它的键合特征和强度，因此晶体结构本应是相分类的一个很好的判据。然而这并不意味着具有相同晶体结构的金属间化合物在键合和性能上是相似的。例如金属间化合物 NiAl 和纯离子键的盐 CsCl 都是 B2 结构；过渡族金属的二硅化物具有 C40 结构，$NbSi_2$ 呈金属性而 $CrSi_2$ 是半导体(Nowotny，1963)。最近基于从头计算，实际上已表明，原子的配位和连接与晶格能和稳定性的关系比与对称性的关系更密切(Shah 和 Pettifor，1993)。鉴于金属间化合物分类的复杂性，往往根据它们的行为的类似性作为更实际的判据。在下一节讨论金属间化合物时，多少有些主观地按组成和晶体结构来分类。

11.2.2 键合强度和基本性质

由于表征材料变形行为的各种参数与熔化温度密切相关，所以熔化温度是一个基本性能(Frost 和 Ashby，1982)。例如弹性模量不仅控制着弹性变形，也是描述塑性变形的重要参数；扩散系数不仅控制相反应的动力学，也控制高温变形(即蠕变)的动力学；而且由于熔化温度限制了材料的使用温度范围，所以熔点被看作是直观地衡量相稳定性的参数。

然而，当固相的 Gibbs 自由能高于液相的时，固相即熔化。Gibbs 自由能是一个热力学状态函数，它控制相的稳定性[见例子 Denbigh(1971)及由 Pelton 在 MST 第 5 卷中所写的章节]。一个相的 Gibbs 自由能由下式给出：

$$G = H - TS \tag{11-1}$$

• p. 655 •

即当温度 $T=0K$ 时，G 等于焓 H，它与温度的关系由熵 S 确定。因此，熔化温度取决于固、液态之间焓和熵的差别，而且是键合强度的一个颇为复杂的函数关系。只有焓与晶体的固有能有直接关系，而晶体固有能是由键合强度确定的。然而，对于十分相似的相，其熔化温度与相的形成焓有极为密切的关系，如图 11-2 所示，对于少数具有 B2 结构的有关相，其熔化温度与形成焓成直线关系，而具有不同结构的 TiAl 相则遵循另一种关系。

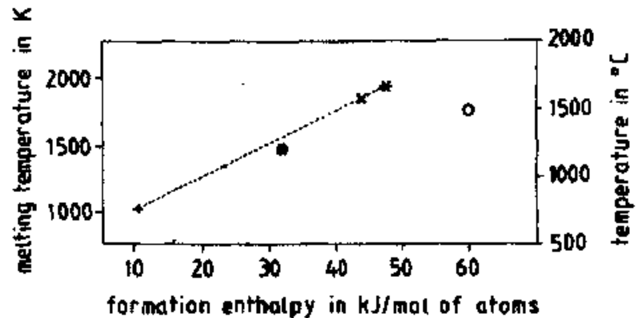
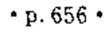


图 11-2 B2 相的熔化温度与形成焓的函数关系(Hultgren，1963)CuZn(+)，FeAl(#)，CoAl(×)，NiAl(*)L1$_0$ 相 TiAl(○)(Engell 等，1991)

可以得出结论，相的形成焓可以是一个表征键合强度和相稳定性，以及表示与此有关的基本性能(例如弹性模量)的一个重要参数。已经用实验方法测定了形成焓(Hultgren，1963)也可以用量子力学计算出形成焓(例如 Hackenbracht 和 Kübler，1980)，或者在不

同程度上用经验方法进行估算(de Boer 等,1988)。图 11-3 表示 Ni-Al 系形成焓的一些数据。此图表明理论值、估算值和实验值很接近。

然而在图 11-2 和图 11-3 中的焓值指的是在室温下由组成元素,即固体元素晶体在形成化合物时的形成焓,因而这些形成焓仅仅只表征了化合物生成时键合强度变化的特点。对于键合强度的所有特点,则需要了解相的总焓值,它指的是由气态元素形成化合物的焓值。一个由 A、B 元素形成的 C 相,其总焓 H_{total}可以根据图 11-4 所给出的反应回路,由组成元素 A、B 的熔化焓 H_{fus}和蒸发焓 H_{vap}以及 C 相的形成焓 H_{form}之和来估算。作为一个例子,图 11-5 表示的 Ni-Al 系的数据表明,估计值与实验值是相符合的。我们注意到,和总焓比较,形成焓比较小,即组成元素的焓是总焓的主要组成部分。



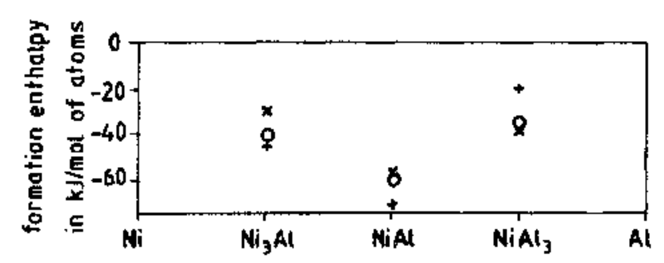


图 11-3 Ni-Al 系化合物的形成焓与成分的关系(Engell 等,1991)。实验值(×)(Hultgren,1963),量子力学计算值(+)(Hackenbracht 和 Kübler,1980),估计值(○)(de Boer 等,1988)

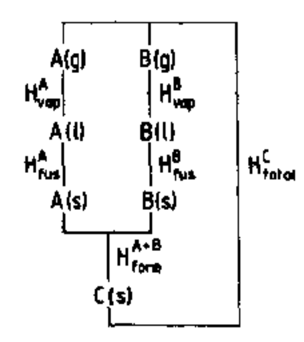


图 11-4 由气态元素 A 和 B 形成 C 相的反应循环

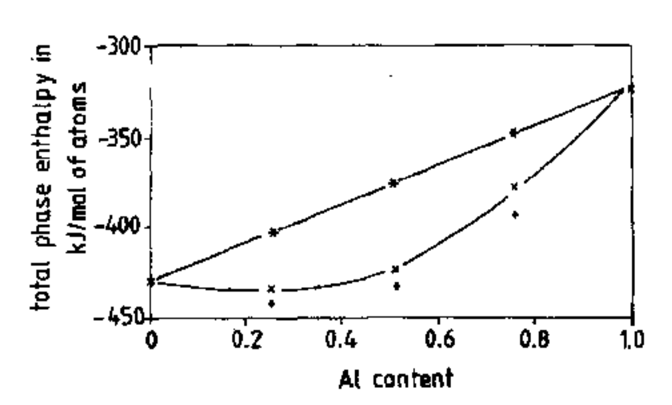


图 11-5 Ni-Al 系中相的总焓与成分的函数关系:实验数据(+)(Hultgren,1963)估算值(×)(de Boer 等,1988)与之相比较的理想固溶体的形成焓(*)(Von keitz 和 Sauthoff,1991)

几种立方相的总焓与杨氏模量(三种弹性模量之一)之间的关系示如图 11-6。这些立方相包括:f. c. c. 的元素 Al、固溶体 Ni(Al),f. c. c. 有序相 $Ni_3Al(L1_2)$,b. c. c. 有序相 FeAl,NiAl 和 CoAl(B2),以及立方 Laves 相 $CoAl_2$,YAl_2,$LaAl_2$,$NbCr_2$,$ZrCo_2$ 和 $HfCo_2$(C15)。上述 Laves 相的总焓与杨氏模量之间呈现较好的直线关系,其数据分散度在通常允许的范围内,而其它相的数据则在该范围附近分散较大。然而应当指出,这些数据点可能受实验误差的影响相当大。例如图中 Ni_3Al 就有两个点。对于杨氏模量来说,这些误差可能是由于微观结构不同(即织构)和人为因素影响所致。除此之外,B2 相的数据还表明,其杨氏模量和总相焓并不是简单的焓数关系,这是应当预计到的,因为杨氏模量与原子的

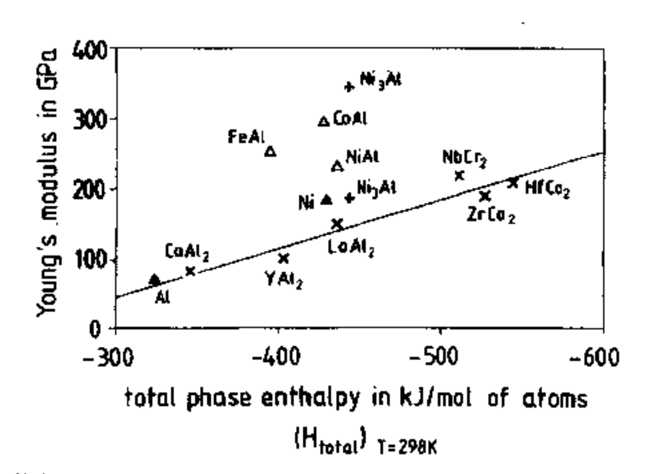


图 11-6 室温下某些立方相的杨氏模量与总焓的关系(Hultgren,1963;Engell 等,1991;Von Keitz 和 Sauthoff,1991)。立方相包括 f.c.c. 元素 Al 和 Ni(Al)(▲)(Lide,1992);$L1_2$ f.c.c. 结构的有序相 Ni_3Al(+)(Davies 和 Stoloff,1965;Munroe 和 Baker,1988);B2 结构的 b.c.c. 有序相 FeAl、NiAl 和 CoAl(△)(Harmouche 和 Wolfenden,1985),C15 结构的立方 Laves 相 $CoAl_2$、YAl_2、$LaAl_2$、$NbCr_2$、$ZrCo_2$ 和 $HfCo_2$(×)(Shannette 和 Smith,1969;Schiltz 和 Smith,1974;Fleis-cher 等,1988)

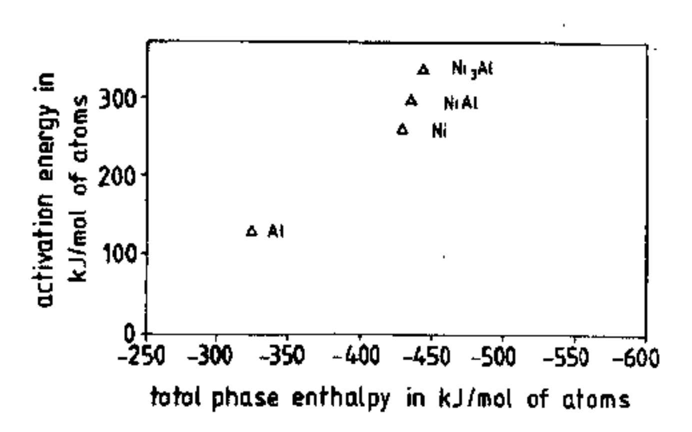


图 11-7 Ni、Al、NiAl、Ni_3Al 相的扩散激活能与总相焓的函数关系(Frost 和 Ashby,1982;Wever 等,1989;Engell 等,1991;Von Keitz 和 Sauthoff,1991)

势阱是一种复杂的函数关系,它不能用一个简单的参数表示。已经发现扩散激活能与总焓之间也有与图 11-6 类似的关系。如图 11-7 所示。

应当得出的结论是,表征键合强度特征的参数与相稳定性的关系,以及另一方面它与相的宏观行为的关系,从物理学考虑是合理的,然而这些关系是很复杂的函数关系,因而一般只对数量级的预测有用。较精确一些的定量预测必须通过更精确的方法考虑键合特征和键合强度,即必须通过量子力学的计算,这是十分麻烦而且是很费时的。

• p. 657 •

近来,通过从头计算研究了多种简单相的基本性能,特别是弹性模量,并在此领域内取得了很大进展(例如 Fu 和 Yoo,1990,1991;Lee 和 Yoo,1991;Fu,1991),例如对过渡族金属铝化物的键合特征有了一些基本了解,而且指出,定向的 d-电子键合程度决定着理论上的解理强度(Fu 和 Yoo,1992a)。然而也表明,对于 B2 结构的过渡族金属铝化物来

说，其延性或脆性与键合强度或键合特征之间的关系太复杂，以至于不能得出电子排布参数与力学性能之间的简单关系(Schultz 和 Davenport，1992，1993)。

11.2.3 选择相的判据

从材料应用的观点来选择要开发的相，这些相应有一定的性能、有希望适合于一种特定的用途，对于永久磁铁，磁能积|B·H 是一个质量指标，其值应当高(参阅 Stadelelmaier 等，1991)，而对另一些功能材料，则要求另一些物理性能。

· p. 658 ·

Sauthoff(1989)讨论了在高温下使用的结构材料的选择判据，首先这些相在工作温度下必须有足够的强度，也就是要有足够的抗蠕变性能，抗蠕变性能可由扩散系数和剪切模量来衡量(参阅 Jung 等，1987)，而这两个参数可由熔化温度粗略估算(Frost 和 Ashby，1982)，因此选择的相就应有足够高的熔化温度，通常金属合金用作结构材料时，其使用的极限温度为其熔化温度的 75%左右。最佳的高温合金是镍基高温合金，它们用于喷气发动机中，工作温度可达 1100℃左右(Petrasek 等，1986)。因此如果使用温度要高于镍基高温合金的话，就必须考虑选择熔化温度高于 1600℃的相，高熔点的相可能生成低熔点共晶，当加工或使用时，生成的共晶可能影响相的稳定性，故应避免产生低熔点共晶相。

对于许多用作结构材料和功能材料的金属间化合物，密度是很重要的，有时甚至是决定性的参数。作为运动零件的金属间化合物结构材料，必须具有足够高的比强度(强度与密度之比，其量纲为长度)。近代的高温合金，例如机械合金化的氧化物弥散强化(ODS)的高温合金 MA6000 其比破断强度(即破断长度)约为 15km，(Inco，1982)，这一数值已被新的结构材料超过。含有轻元素(例如 Ti、Al、Si 或 Mg)的相，它们具有低的密度，和常用合金相比，尽管强度较低，或使用温度有限，但它们仍是有用的材料。

具有高强度的金属间化合物其主要问题是脆性，它使得材料的加工和使用都发生困难，甚至不可能。然而金属间化合物的脆性没有陶瓷材料那么严重，因为金属间化合物的原子键合仍是金属的，至少部分是金属的，而陶瓷则主要是共价键或离子键。图 11-8 对此作了说明。图中比较了金属间化合物 NiAl 与 Ni、Si、Al_2O_3 的加工性能、屈服应力与温度之间的关系。作为高温应用的候选相 NiAl，在温度升高至熔点的一半时软化，具有共价键的 Si 也在这个温度范围软化，而陶瓷 Al_2O_3 的软化温度较高。然而 NiAl 的脆-延转变温度约为 $0.4T_m$，而 Si 和 Al_2O_3 则约为 $0.8T_m$，也就是说，可以把这种金属间化合物的变形特性看作是处于金属与陶瓷之间。

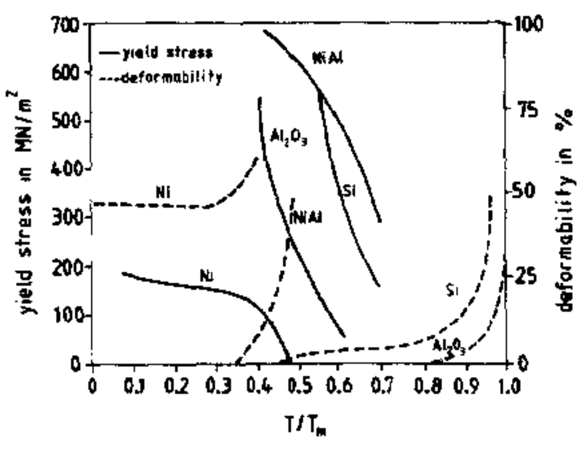


图 11-8 具有不同类型原子键合的各种材料其屈服应力、加工性能与对应温度 T/T_m(T_m=熔点)的函数关系

金属间化合物塑性变形较金属和常用金属合金困难，是因为金属间化合物中原子键合力较强，以及原子有序分布而导致晶体结构更加复杂(Paufler，1985)。试验表明，金属间化合物的晶体对称性降低和单胞尺寸增

大则脆性增加(Paufler,1976)。因此,为了开发新的结构材料,最好选择晶体对称性高(尽可能为立方相)和单胞尺寸小的金属间化合物。图 11-1 表明,立方结构(B2,$D0_3$ 或 $L2_1$,$L1_2$,$L'1_2$)或接近立方即畸变的四方结构($L1_0$,$D0_{22}$)的相,例如 FeAl,NiAl,Fe_3Al,Ni_3Al 或 TiAl 等都是可选择为结构材料开发的相。

· p. 659 ·

然而,即使对于这些被选择的相来说,脆性仍然是一个问题,其原因是多方面的(Liu 等,1990;Baker 和 George,1992)。假如一种材料无塑性变形,而且在裂纹尖端无应力松弛,即其屈服强度高于解理应力或断裂应力,该材料将以脆性方式断裂。这可能是由于位错的可动性和/或数目不够,和/或滑移系的数目不足。由于这些参数不仅和晶体的对称性有关,而且还取决于特定相的特殊性能。相的选择以及用合金化来改变成分的目的,必须是使位错具有低的能量和高的可动性,以及至少有五个独立的变形模式,即位错滑移系和孪生系,按照 von Mises 判据,对于一般的均匀塑性变形,上述这些条件都是必须的(von Mises,1928;Kocks,1958,1970;Kocks 和 Canova,1981;Fleischer,1988)。在研究脆性时,晶体的各向异性也是一个重要因素,可以用各晶向的弹性模量比作为判据来衡量各向异性(Paxton 和 Pettifor,1992)。脆性断裂可能是由于较弱的晶界或其它微观结构不均匀面导致局部变形和应力集中所引起的。屈服应力和破断应力的不均衡也可能是由于非常低的表面能所引起的,这就造成易于解理和断裂。由于一些杂质的偏析,这种情况可能会更加严重,因为这些杂质的偏析通常是降低表面能的(Hondros,1978)。杂质——特别是氧——可以由环境进入材料之中,因而对于许多金属间化合物面言,环境脆化是一个重要问题(Liu 等,1990;Liu,1991a)。为了减少各种脆化因素,需要详细了解特定合金系的有关热力学和动力学方面的知识。

金属间化合物作任何一种用途都必须在相应的使用环境中具备抗腐蚀性能。在高温下使用时,大多数情况都需要具有抗氧化性能。抗氧化性能是由所含元素,特别是 Cr,Al 或 Si 所提供的,这些元素可生成有保护作用的保护膜(Aitken,1967;Hindam 和 Whittle,1982;Fitzer 和 Schlichting,1983;Meier 和 Pettit,1992)。然而铬的氧化物在 1000℃左右挥发,硅的氧化物可形成低熔点硅化物,氧化铝非常适于在高温下使用。作为保护层的氧化膜必须具有足够的致密性和良好的粘附性,这些性能可以通过进一步合金化(宏观合金化)得到改善,特别是加入少量"活性"元素如 Ti,Zr 或 Hf(微合金化)来改善(Rahmel 和 Schwenk,1977;Hindam 和 Whittle,1982)。此外,氧化膜必须具有足够长时间的稳定性,这也意味着力学性能的稳定性,即它们必须承受应变(例如蠕变)时不会破坏(Riedel,1982)。在抗氧化性能不足的情况下,需采用保护涂层(Pettit 和 Goward,1983;Weatherill 和 Gill,1988;Patnaik,1989;Nicholls 和 Stephenson,1991)。然而随着温度升高,反应速度和扩散速度增加,这些涂层的热稳定性降低,因此使用温度高于 1100℃的金属间化合物本身应是抗氧化的。

· p. 660 ·

应该说在实验室制备一种高质量的金属间化合物早就是可能的,从实际观点出发,这是开发任何材料的基本要求,因为高强度金属间化合物性脆,加工制造困难,加工质量低劣又使材料脆性增加强度降低,所以研究其制造工艺是一项非常迫切和重要的任务。

11.3 钛铝化合物与有关的相

11.3.1 Ti_3Al

11.3.1.1 基本性能与相图

钛铝化合物 Ti_3Al(通常标记为 α_2 相)为六方有序的 $D0_{19}$结构(Ni_3Sn 型),如图 11-9 所示。其晶格常数 a,c 之比 $c/a=0.8$(Eckerlin 等,1971;Villars 和 Calvert,1991)。密度为 $4.2g/cm^3$(Fleischer,1985;Munroe 和 Baker,1988;Destefani,1989),而 Ti_3Al 基合金的密度范围是 4.1—$4.7g/cm^3$(见表 11-2)。这样低的密度使人们对这类钛铝化合材料的开发很感兴趣。

表 11-2 与通常的 Ti 合金、Ni 基高温合金比较,钛铝化合物 Ti_3Al 和 TiAl 基合金的性能

(Morral,1980;Lipsitt,1985a;Kim,1989;Kim 和 Froes,1990;Froes 等,1991)

性质	Ti-基	Ti_3Al-基	TiAl-基	超合金
结构	A3/A2	$D0_{19}$/A2/B2	$L1_0$/$D0_{19}$	A1/$L1_2$
密度(g/cm^3)	4.5	4.1—4.7	3.7—3.9	7.9—9.1
室温下的杨氏模量(GN/m^2)	95—115	100—145	160—180	195—220
室温下的屈服强度(MN/m^2)	380—1150	700—990	400—650	250—1310
室温下的拉伸强度(MN/m^2)	480—1200	800—1140	450—800	620—1620
蠕变的温度极限(℃)	600	760	1000	1090
氧化的温度极限(℃)	600	650	900	1090
室温下的拉伸破断应变(%)	10—25	2—26	1—4	3—50
高温下的拉伸破断应变(%)	12—50	10—20	10—60	8—125
室温下的断裂韧度 K_{Ic} ($MN/m^{3/2}$)	高	13—42	10—20	25

· p. 661 ·

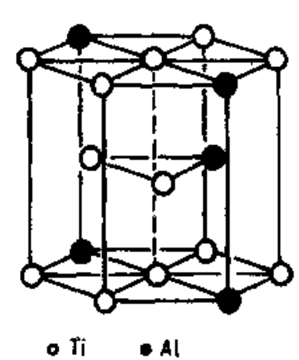


图 11-9 Ti_3Al 的 $D0_{19}$晶体结构

Shashikala 等人(1989)详述了 Ti_3Al 的热膨胀特性。有人研究了多晶 Ti_3Al 的弹性常数与温度、成分的关系(Schafrik,1977),特别是得出了含 26 at%Al 的 Ti_3Al 在室温下的杨氏模量=149GPa、切变模量=58GPa、泊松比=0.29。Ti_3Al 基合金的杨氏模量在 100—145GPa 范围,这可以与杨氏模量为 96—110GPa 的普通钛合金相比(Kimura 等,1990;Froes 等,1991)。应当指出,在另外一些情况下,所测得的 Ti_3Al 的杨氏模量值差别很大,例如只有 77MPa (Wolfenden 等,1989)。这就着重强调了一个事实,即弹性模量对合金成分和显微组织(包括在制造过程中可能产生的各种组织)敏感。

Ti_3Al 有一定的成分范围,这在常用的 Ti-Al 相图中可以看出(图 11-10a),但是该相图仍在讨论之中,最近作了修改,如图 11-10(b)所示(Hellwig 等,1992;Kainuma 等,1994)。图中有两个无序的 Ti 相:α-Ti 为 h.c.p. 的 A3 结构,β-Ti 为 b.c.c. 的 A2 结构。还有另一个重要的钛铝化合物 TiAl(这是 11.3.2 节中的内容)。通过基本原理的计算,从理

论上研究了 Ti-Al 系中各个相的稳定性(Asta 等,1993)。这些平衡相的成分和转变温度对杂质含量敏感,特别是对氧敏感(Kahveci 和 Welsch, 1986; Huang 和 Siemers,1989;Froes 等,1991;Saunders 和 Chandraseka-ran,1992)。Ti-Al-O 系的基本知识是有用的(Glazova,1965;Rahmel 和 Spencer, 1991; Saunders 和 Chandrasekaran,1992;Hoch 和 Lin,1993),但是少量氧的加入对 Ti_3Al 平衡的影响还没有作出充分的定量说明。

· p. 662 ·

为了控制和优化力学性能及腐蚀性能,加入了各种替代元素和填隙元素到 Ti_3Al 中进行合金化(Froes 等,1991)。用 Nb 代替 Ti 进行合金化,对于提高力学性能是十分重要的(Rowe,1990)。最近分析了 Ti-Al-Nb 系(Hellwig,1990;Kattner 和 Boettinger,1992),而图 11-11 是根据 Hellwig 的试验结果所作的 Ti-Al-Nb 三元相图(1990)。应当指出,对该相图中的各种平衡尚不十分了解,而且由于实验观察不一致,此图仍在讨论之中。特别是在富 Ti 角,除了 B2 相之外,还观察到了另外的相,即正交的 ω 结构的 O 相 Ti_2AlNb 及 T_2 相(Rowe 等, 1991; Rowe, 1990; Koss 等, 1990; Perepezko, 1991. a; Muraleedharan 等,1992a,b;Bendersky 等,1992;Hsiung 和 Wadley,1992)。Kim 与 Froes(1990)以及 Das 等(1993a)已经综合评述了有关相图的资料。通过扩散偶试验以及对扩散通道的分析,从得到的扩散数据中,进一步了解了这些相平衡(Ma 等,1992)。近来研究了用 Mo 和 V 合金化对相关系的影响(Das 等,1993b;Ma 与 Dayananda,1993)。

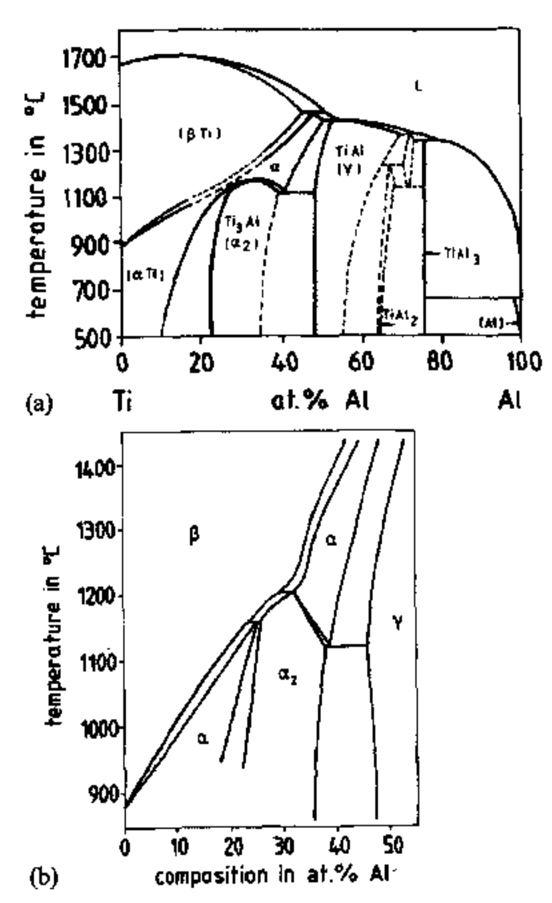


图 11-10(a) 根据 Huang 和 Siemers(1989)、Froes 等(1991)、Y. A. Chang 等(1991)以及 Kim 和 Dimiduk(1991)所作的 Ti-Al 相图。(b)根据 Hellwig 等(1992)和 Kainuma 等(1994)的资料修正后的 Ti-Al 相图

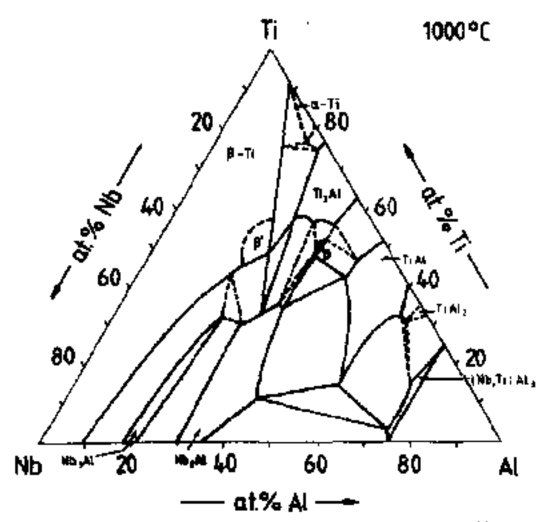


图 11-11 Ti-Al-Nb 系三元相图,1000℃的等温截面,β′相为 B2 结构,在较低温度下转变为 ω 相(Hellwig,1990)

11.3.1.2 显微组织与力学性能

图 11-12 是由 Lipsitt 等作出的单相 Ti_3Al 多晶体的强度和塑性变形能力与温

度的关系曲线(1980)。可以看出，在600℃以下，该相实际上不可能变形而呈脆性。高于此温度，可塑性变形，但是晶间裂纹也同时发生。直到600℃，断裂强度接近600MPa。高于这一温度发生热激活软化，有可能进行塑性变形，同时产生屈服，致使屈服强度低于断裂强度。

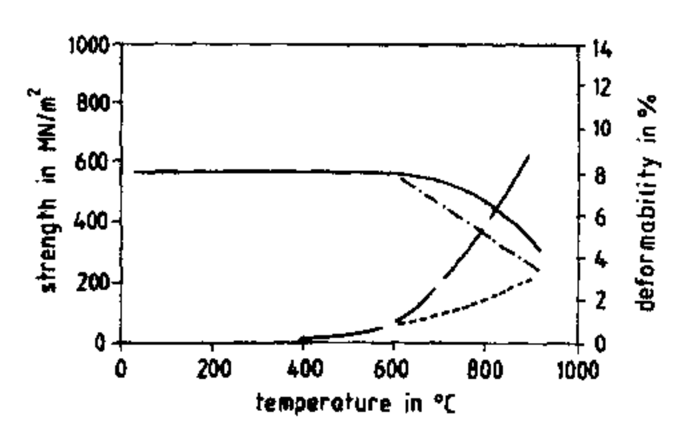


图 11-12 单相 Ti_3Al 多晶体的抗拉强度和变形能力与温度的关系曲线。——断裂应力(低于600℃)或抗拉强度，—·—屈服应力，———含有微观裂纹的视在变形，……预计无微观裂纹的变形能力(Lipsitt 等，1980)

仔细分析了变形的微观机制，特别是关于位错反应，同时讨论了有关强度和延性问题(Koss 等，1990；Kim 和 Froes，1990；Yamaguchi 和 Umahoshi，1990；Froes 等 1991；Umakoshi 等，1993，a，b)。在 $D0_{19}$ 结构中可能有5个独立的滑移系(Kim 和 Froes，1990)，它们本应满足均匀变形的 Von Mises 判据(Von Mises，1928)。然而，对单晶体的研究工作已经表明，不同的滑移系，其屈服应力有很大的差别(Minonishi，1991；Nakano 和 Umakoshi，1993)。因此，当多晶 Ti_3Al 变形时不是所有5个滑移系都是被激活的。已经发现，对于基面滑移，只有一点点拉伸塑性，反之棱柱面滑移引起非常大的拉伸变形(Inui 等，1993)。如同在六方结构的金属中一样，由于没有应力松弛孪晶，滑移系以及观测到的滑移面的数目不足，以致应变不协调，在晶界处应力集中，由此产生解理断裂(Koss 等，1990；Kim 和 Froes，1990；Froes 等，1991)。

· p. 663 ·

人们注意到单晶中可能的滑移系与温度的关系同屈服应力与温度的关系(屈服应力随温度升高而增大，直到一极大值)是不同的(Minonishi，1991；Umakoshi 等，1993b)。这种反常的温度关系正是各种金属间化合物的特点。在11.4.1.2节中更详细地讨论了 Ni_3Al 化合物的这一特点。然而由于位错组态不同，对 Ni_3Al 研究的结果不能用于 Ti_3Al 中(Minonishi，1991)。应当着重指出，由于多晶 Ti_3Al 中并不是相应的滑移系都被激活，因而这一现象只能在适当取向的 Ti_3Al 多晶体中观察到。

在 Ti_3Al 基础上开发各种材料的目标是通过进一步合金化，以及控制微观组织来改善其强度与延性(Rowe，1990；Froes 等，1991)。改善韧性最有效的元素是 Nb，如图 11-13所示，实际上具有工程意义的 Ti_3Al 基合金，即 α_2 合金和超 α_2 合金都含有10%—30%的 Nb(Rowe，1990；Froes 等，1991)。尽管开发工作的范围很广，而且对微观组织和性能也相应地作了大量研究，但是对于加 Nb 可改善 Ti_3Al 合金的延性的机理尚不清楚(Froes 等，

1991)。若用少量 Ni 替代 Ti，将产生更多滑移系，但是对延性只有很小的作用。加入大量的 Nb 则形成了另外的相，即具有 A2 结构的无序 β-Ti 相，或者具有 B2 结构的有序相，和/或已提到过的正交晶系的 O 相，这就限制了滑移长度，韧性显著提高。最近，研究了 O 相中的位错组态(Douin 等，1993)。

· p. 664 ·

强度和延性都高的合金是具有复杂微观结构的多相金属间化合物，它们可能包含有一次 α_2 晶粒，细小的二次 α_2 Widmanstätten 片状或板条状晶，无序态 A2 结构的 β 晶，有序态 B2 结构的 ω 相晶粒或 O 相晶粒(Koss 等，1990；Rowe，1990；Kim 和 Froes，1990；J. M. Larsen 等，1990；Froes 等，1991)。无论何种情况，力学性能对于各个相的分布是颇为敏感的，也就是说，对相的多少、大小、形状、成分、晶体结构、界面结构和各晶粒的相邻关系都很敏感。由于选择的合金成分不同，采用形变热处理的工艺不同，可以使相的分布明显不同(Koss 等，1990；Rowe，1990；Kim 和 Froes，1990；J. M. Larsen 等，1990；Froes 等，1991，1992)。因此，为了优化 α_2 合金以及使产品的生产是可重复的，必须严格控制工艺过程。对于不同的力学性能，如抗拉强度、抗拉伸长率、蠕变抗力、抗疲劳裂纹生长、抗高循环疲劳，合金的最合适的显微组织是不同的。(Rowe，1990)。最近，根据 TiAl 中的裂纹萌生和生长，评述了各种韧化机制(Chan，1993a)。

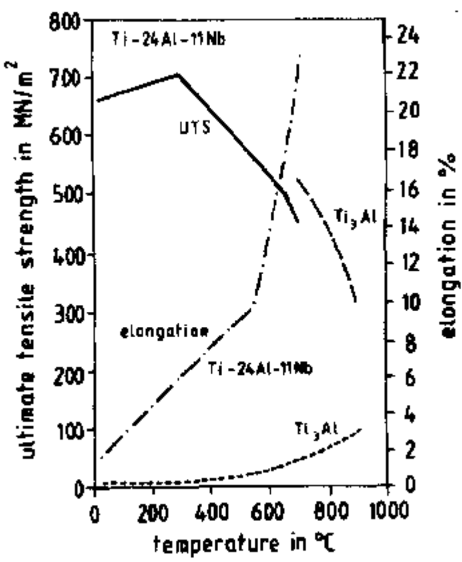


图 11-13 Ti_3Al (— — —)，Ti-24at%Al-11at%Nb(——)的强度和温度的关系曲线，Ti_3Al (……)，Ti-24at%Al-11at%Nb (—·—·—)的抗拉伸长率与温度的关系曲线

用 Nb 合金化可改善大多数力学性能，Nb 的加入量增多其效果增大。唯有抗蠕变性能是一个例外。而抗蠕变性能是材料在高温下使用的一个具有决定意义的性能。已经发现 Nb 降低抗蠕变性能，但也发现含 Nb 的 O 相对抗蠕变性能可能有利(Rowe，1990；Kim 和 Froes，1990；Froes 等，1991；Nandy 等，1993)。显然，抗蠕变性能对相分布也很敏感。近来研究工作的目标是探讨怎样才能获得最佳抗蠕变性能(Hayes，1991；Morris，1991a；Huang 和 Kim，1991；Es-Souni 等，1991；Lupinc 等，1991；Onodera 等，1991；Thompson 和 Pollock，1991)。有关蠕变机制已有一些综合评述(Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；Koss 等，1990)。对于通常的无序合金，所观察到的蠕变现象和已知的规律相符，而且在另一些金属间化合物中也是如此。在 11.4.3.4 节中将以 NiAl 合金为例进行讨论。已经获得了为分析和优化蠕变行为所需的有关扩散的数据，尤其是 Ti-Al-Ni 系的数据更加充分(Van Loo 和 Rick，1973；Dayananda，1992)。

· p. 665 ·

为改善强度而加入的另一些合金化元素是 Cr，Ta 和 Mo，后者也有利于提高抗蠕变性能(Froes 等，1991)。加入少量 Fe，Si 和 C 明显降低抗蠕变性能，而 Fe 是最有害的元素(Rowe，1990)。除了以上所列出的元素外，为了改善性能也加入 V 和 Sn，用 Zr 合金化可同时提高强度和延性，用 Y 和 B 微合金化，可控制晶粒尺寸改善延性和加工性能(Froes

等,1991)。对于含有细小弥散稀土氧化物(例如 Er_2O_3)的合金,可采用快速凝固方法生产出晶粒非常细小且稳定的合金(Suryanarayana 等,1991)。在这些合金中细小的晶粒尺寸改善了延性,而弥散氧化物在损失一些延性的同时提高了强度。

采取沉淀强化的方法可以得到类似的效果。加入 Si 使 Ti_3Al 合金化,生成 Ti_5Si_3 作为强化的第二相。这可以作为一个材料发展的例子(Wu 等,1989;Es-Souni 等,1991,1992a)。Ti_5Si_3 是非常硬而脆的相,具有复杂的六方 $D8_8$ 结构、密度低、熔点高于 2000℃(参阅 11.11.3 节)。这些两相合金用 Nb 进一步合金化对力学性能有利(Wagner 等,1991;Es-Souni 等,1991,1992a)。

目前具有工程意义的 α_2 合金是 Ti-24Al-11Nb、Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo、Ti-25Al-17Nb-1Mo 和 Ti-23.5Al-24Nb(Froes 等,1991)。这些合金的性能范围见表 11-2。在许多近期的论文中,详细讨论了这些合金的力学性能(强度、延性、疲劳、断裂和蠕变),特别是显微组织对这些性能的影响(Koss 等,1990;Rowe,1990;Kim 和 Froes,1990;J. M. Larsen 等,1990;Yamaguchi 和 Umakoshi,1990;Froes 等,1991;Kumpfert 等,1992;Stoloff 等,1993),也可参阅 MST 第 6 卷中 Umakoshi 所写的有关章节。还注意到 Ti_3Al 也可能产生超塑性变形,此时发生动态晶粒生长,并伴随 Ti_3Al 体积百分数减少(H. S. Yang 等,1992,1993)。

11.3.1.3 环境的影响

高温下 Ti_3Al 或 Ti_3Al 基合金暴露于氧气氛中,一方面产生氧化,另一方而氧在合金中溶解(Rowe,1990;Kim 和 Froes,1990;Froes 等,1991)。如果由于选择氧化能够生成具有保护作用的 Al_2O_3 层,那么合金就应当具有抗氧化性能。然而,Al_2O_3 只稍微比 TiO 稳定些,而且在 Ti_3Al 中 Ti 比 Al 的活性更大(Meier 和 Pettit,1992),因而 TiO 是与 Ti_3Al 接触的稳定的氧化物,而且它可进一步氧化生成 TiO_2(即金红石)。已经详细研究了 Ti-Al-O 系的热力学和各种氧化物相生成的平衡条件(Rahmel 和 Spencer,1991;Pajunen 和 Kivilahti,1992;Li 等,1992;Zhang 等,1992,b;Saunders 和 Chandrasekaran,1992)。

· p. 666 ·

根据这些热力学条件,观察到的氧化行为是复杂的,在外层生成含有 TiO_2 的层状氧化皮结构,在内层则生成金属含量较高的氧化物,包括 Al_2O_3(Khobaib 和 Vahldiek,1988;Shida 和 Anada,1993)。氧化物的生长动力学服从抛物线规律。Ti_3Al 氧化的速度常数只比一般的 Ti 合金中生成 TiO_2 的速度常数略小(Choudhury 等,1976;Perkins 等,1989;Meier 等,1989;Welsch 和 Kahveci,1989)。Nb 可提高抗氧化性能,使合金的氧化速度常数介于生成 TiO_2 和 Al_2O_2 之间(Choudhury 等,1976;Khobaib 和 Vahldiek,1988;Wiedeman 等,1989;Welsch 和 Kahveci,1989;Rowe,1990;Kim 和 Froes,1990)。也可以用 Mo(或 Ta)合金化来改善 Ti_3Al 基金属间化合物合金的抗氧化性能(Froes 等,1991;Schaeffer,1993)。

Ti_3Al 基合金的抗氧化性还是不够的,因而限制了它在高温下的应用,如表 11-2 所示。所以广泛地研究了这些合金的涂层,特别是在合金表面渗 Al,以生成 Al_3Ti,并要避免表而产生裂纹,装箱渗 Al 技术是最佳工艺(Kung,1990;Smialek 等,1990b)。

氧除了使合金表而生成氧化膜外,还由于它在 Ti_3Al 中有较高的溶解度,作为溶质扩散到 Ti_3Al 中,这样就产生了脆性(即强度增高、塑性降低),并且在表面生成裂纹(Bal-

sone,1989;Rowe,1990;Kim 和 Froes,1990;Mckee,1993)。脆化速度和裂纹形成速度是由扩散过程控制的,而扩散过程只能借助于保护涂层减慢下来。注意到氧尽管向内扩散,但未见报道有细小的氧化物弥散质点形成的内氧化现象发生。没有典型的内氧化现象发生,甚至不生成具有保护作用的氧化膜,或者这些氧化物层产生破裂,这些都是许多金属间化合物的普遍特点,是由于在各有关合金系中特定的热力学和动力学条件所引起的(Meier 和 Pettit,1992)。

在讨论环境的影响时,另一个重要的元素是氢(Chu 和 Thompson,1991;Eliezer 等,1991)。在 Ti-Al 系中,氢稳定 β 相,即氢影响系统的热力学,从而使显微组织发生明显变化。实际上当普通的 α/β Ti 合金为了细化显微组织而进行化学热处理时,氢是作为一种起中间作用的合金化元素。在 β-Ti 中氢的溶解度最高,α-Ti 中溶解度较低,在 Ti_3Al 中更低。然而在高温下 Ti_3Al 仍可溶解大量的氢,由于在较低温度下氢的溶解度降低,所以当冷却时氢作为氢化物沉淀下来(Chu 和 Thompson,1991;Eliezer 等,1991)。已经报道了氢化物的结构、形状和相互的取向关系(Shih 等,1989;Gao 等,1990)。

和其它合金一样,Ti_3Al 基合金溶解了氢和生成氢化物沉淀后具有脆性,因而产生了氢致裂纹(Eliezer 等,1991;Gao 等,1990;Chu 和 Thompson,1991,1992;Chu 等,1992;Thompson,1992,1993)。然而用特别的氢气载体条件下的热处理(即化学热处理),也可以改善合金的强度、塑性和韧性(Chu 和 Thompson,1991)。特别是已经研究出了在氢含量不太高的环境下的耐氢组织(Chan,1992,1993b)。为了了解这种显微组织的形成机制以及利用化学热处理来优化合金的力学性能,还有更多的工作要做(Eliezer 等,1991;Thompson,1992)。

· p. 667 ·

11.3.1.4 应用

Ti_3Al 基的 α_2 合金的研究工作,已取得了很大进展,近几年来,α_2 合金已经发展到了商业化的边缘(Lipsitt,1985,a,b,1993;Fleischer 等,1989a;Dimiduk 等,1992;Froes 等,1992)。已制成 α_2 合金的铸锭,最大重量达 4500kg,可以得到铸态或加工态的锭坯、棒、板和带(Peacock,1989;Wittenauer 等,1989;Chesnati,1990;Bassi 等,1991)。在普通的 Ti 合金中已经使用的粉末冶金方法也是适用于 Ti_3Al 合金的工艺方法,其它的粉末冶金方法——特别是活化工艺——已经用于 Ti_3Al 基合金(Froes 等,1991)。α_2 合金可以机械加工,可用超塑性成型方法制成薄板,用扩散连接可制成复杂的板状部件。各种制造工艺都可以在一般的设备上完成(Lipsitt,1985a;Wittenauer 等,1989;Bassi 等,1991)。对焊接的研究表明,α_2 合金可以用扩散焊接和轴向摩擦焊接成功地连接,而用熔化焊接,可能遇到显微组织控制的问题(Threadgill 和 Baeslack,1991;Baeslack 等,1988;Cieslak 等,1990)。已经生产出了用于飞机燃气轮机的部件,并已进行了作为静态构件的引擎试验,接近合格(Lipsitt,1985,a,b;Dimiduk 等,1992),例如燃烧器的喷嘴,压缩机的汽缸,支撑环,后燃烧室喷管的密封装置。

尽管在这些方面取得了成功,但 α_2 合金的部件还没有用于飞机(Froes 等,1991),也就是说,由于就强度和抗氧化性而论期望值提高了,所以这些部件尚未正式提供,在一些压气机中应用还有点火问题,有环境脆化问题,最后还有成本问题(Dimiduk 等,1992)。因

此可以预计，只有在开发出更深一层的新合金和表面涂层之后 α_2 合金才能广泛应用。

此外，正在考虑将 α_2 合金用于未来的航天事业中(Roland，1989；Dimiduk 等，1991；Dauphin 等，1991；Froes 等，1991)。第一步是开发超音速的有人驾驶的航天飞机计划，例如美国国家航天飞机(NASP)(Ronald，1989)和德国 Sänger 计划(Kuczera 等，1991；Bunk，1992)。在此首先要求的是比强度，即单位密度的强度。所选用的合金应当同金属和非金属高强度材料竞争。为了满足设计的要求，考虑将 α_2 合金作为金属间化合物基体复合材料中的基体使用，有关材料的开发正在进行中(Bassi 等，1991；Ronald，1989；Bowman 和 Noebe，1989；Destefani，1989；Stephens，1990；J. M. Larsen 等，1990；Mackay 等，1991；Norman 等，1990；Feng 和 Michel，1991；Jha 等，1991a，b；Kumar，1991；Froes 等，1991；Bryant 等，1991；Marshall 等 1992)。

复合材料除了组元的力学相容性问题(在通常的复相合金中早已存在此问题)之外，还要考虑由于复合材料组元间相互反应而引起的化学稳定性问题(Norman 等，1990)。因此开发复合材料的目标应该是组成的优化、关系到复合材料的稳定性、抗拉性能、抗热和机械疲劳性能、抗蠕变和抗腐蚀性能的显微组织。如被 Mackay 等已举例说明的(1991)。最后这些开发的成功与否还取决于成本，即总寿命期的费用。

· p. 668 ·

11. 3. 2 TiAl

11. 3. 2. 1 基本性能和相图

钛铝化合物 TiAl 晶体(通常标记为 r 相)具有正方的 $L1_0$ 结构(CuAu 型)，示于图 11-1。这种 $L1_0$ 结构是 f. c. c. 晶格(A1)有序化而得到的，也就是说它基本上是立方结构，只是由于原子平面的特殊堆垛，使之朝正方结构扭曲，如图 11-1 所示。按化学计量成分生成的化合物，其晶格常数 c 与 a 之比为 $c/a=1.015$，密度为 $3.76g/cm^3$(Kim 和 Dimiduk，1991)。而 TiAl 基合金的密度范围为 $3.7—3.9g/cm^3$(见表 11-2)，这一密度值比 Ti_3Al 更低，从而使得 TiAl 在材料开发方面最具有吸引力。

研究了多晶 TiAl 的弹性常数与温度的关系(Schafrik，1977)，室温下按化学计量成分的 TiAl，杨氏模量=174GPa，剪切模量=70GPa，泊松比=0.23，也就是说，与 Ti_3Al 相比其弹性常数较大，而泊松比较小。通过研究总能量的基本原理，从理论上研究了 TiAl 的弹性常数和层错能并讨论了有关力学行为(Yoo 等，1991；Lee 和 Yoo，1991；Woodward 等，1993；Yoo 和 Fu，1991，1993)。TiAl 基合金的杨氏模量为 160—180GPa，只比高温超合金低 10%—20%(见表 11-2)。最近通过从头计算发现，发生与化学计量成分的偏差，是为了调节反结构原子，也就是说，结构上的无序代替了亚点阵中的空位，同时还发现由于形成能高，热空位浓度相当低(Fu 和 Yoo，1993)。已研究了 TiAl 中 Ti 的自扩散(Kroll 等，1992)。

由图 11-10 的 Ti-Al 相图中可以看到，TiAl 的成分范围较宽，且直到熔点它都是稳定的。在溶解度界限之间的 Al 含量变化导致结构的无序化、过量的 Ti 原子或 Al 原子分别在 Al 与 Ti 的位置上，即反结构原子在反位置上而没有结构空位，这样就产生了相应的轴比 c/a 值的变化，也就是形成正方结构，最高 Al 含量时，其值为 1.03，最低 Al 含量为

1.01(Yamaguchi 和 Umakoshi,1990;Kim 和 Dimidnk,1991;Shirai 和 Yamaguchi,1992)。通过基本原理计算,从理论上研究了 Ti-Al 系中各个相的稳定性(Asta 等,1993)。关于 Ti-Al 相图已讨论多年,目前一般采用的相图是在近年来各方面研究工作基础上提出的图 11-10(a)(Y. A. Chang 等,1991;Shull 和 Cline,1990;Perepezko,1991,a,b;Huang 和 Siemers,1989;Kim 和 Dimiduk,1991;Rowe 和 Huang,1988;Kattner 等,1992;Jones 和 Kaufman,1993;Anderson 等,1993)。然面对于含有 TiAl 化合物的合金系在高温下的相平衡状态仍不很清楚,经过仔细研究得出了一个新的修正后的相图,示于图 11-10(b)(Hellwig 等,1992;Kainuma 等,1994)。如早已注意到的有关 Ti_3Al 的相平衡,即平衡成分和转变温度都对杂质含量特别是对氧含量敏感(Kahveci 和 Welsch,1986;Huang 和 Siemers,1989;Froes 等,1991;Saunders 和 Chandrasekaran,1992)。

· p. 669 ·

为了控制和优化 TiAl 的力学性能和腐蚀行为,已用各种替代元素和填隙元素合金化(Hashimoto 等,1986a,b,1991;Kasahara 等,1987;Tsujimoto 和 Hashimoto,1989;Froes 等,1991;Kim 和 Dimiduk,1991)。合金化元素对三元相图中 TiAl 相区的范围有不同的影响,如图 11-14 所示。在这张粗略的相图中,V、Mn 和 Cr 起替代 Al 或替代 Al 和 Ti 二个元素的作用,而 Nb,Ta,Zr,Mo 和 W 起着替代 Ti 的作用(Kim 和 Dimiduk,1991;X. F. Chen 等,1992)。近来通过从头计算法研究了合金化元素在 TiAl 晶格中的占位选择以及这些元素对结构正方化的影响,这些结果与上述的实验结果的一部分是一致的(Erschbaumer 等,1993)。更详细地说,这些作用是复杂的,同时还取决于加入合金化元素的量,如 TiAl 和 Nb 的三元相图(见图 11-11)以及 TiAl 和 Mn,Zr,V 或 Ag 的各种三元相图所示的各种情况可作说明(Hashimoto 等,1986a,b;Kasahara 等,1987;Tsujimoto 和 Hashimoto,1989;Kim,1989;Ahmed 和 Flower,1992)。如上述 Ti_3Al 的情况一样(见 11.3.1.1 节),对 TiAl 基系的相平衡图也还不十分了解,其中可能产生的附加相的特征还是正在研究的课题(Jackson 和 Lee,1992;Jackson,1993;Nakamura 等,1993)。通过扩散偶试验以及扩散通道的分析,从中所得到的有关扩散的资料,对于这些相平衡就有了进一步的了解(Ma 等,1992)。最近研究了合金化元素 Mo 和 V 对相关系的影响(Das 等,1993b;Ma 和 Dayananda,1993)。

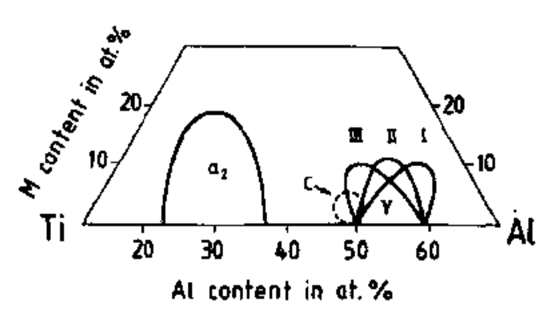


图 11-14 含 TiAl 的 Ti-Al-M 三元相图 900℃的等温截面。凸起线 Ⅰ M=Nb,Ta,Mo 或 W,凸起线 Ⅱ 或 Ⅲ,M=V,Cr 或 Mn,C 区是有商业意义的成分范围(Kim 和 Dimiduk,1991)

11.3.2.2 显微组织和力学性能

TiAl 的强度、延性随温度的变化和图 11-12 中富 Ti 的 Ti_3Al 相似。图 11-15 是根据 Lipsitt 等人(1975)研究结果所得到的单相多晶 TiAl 的强度和塑性变形性能与温度的关系。可以看出,该相是脆性的,在 700℃以下实际上它不能变形,只有高于此温度才观察到塑性变形。与之相关的是,直到 700℃其断裂强度仍接近 500MPa,高于此温度发生热激活软化,就可能发生塑性变形,并产生屈服,使屈服强度低于断裂强度。

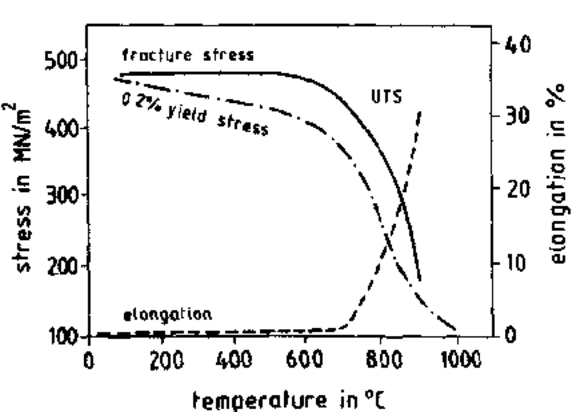


图 11-15 含 54 at%Al 的单相多晶 TiAl 的拉伸强度(即断裂应力),极限拉伸强度 UTS,0.2%屈服应力和塑性变形能力(即抗拉伸长率)与温度的函数关系(Lipsitt 等,1975)

· p. 670 ·

较详细地分析了变形的微观机制,特别是位错反应,同时也讨论了相关的强度和延性(Shechtman 等,1974;Lipsitt 等,1975;Yamaguchi 和 Umakoshi,1990;Greenberg 等,1991;Kim 和 Dimiduk,1991;Yoo 和 Fu,1991;Simmons 等,1993;Denquin 和 Naka,1993;Li 和 Whang,1993;Whang 和 Hahn,1993),也可参阅 MST 第 6 卷中 Umakoshi所写的有关章节。简单位错和超位错运动都可以产生塑性变形,而二者都有不可动部分。此外,孪生也是重要的变形机制。位错活动性低是低温下脆性断裂发生的主要原因,因为它阻碍了在裂纹尖端生成能减少应力集中的变形区(Yoo 和 Fu,1991)。最近研究工作的一个方向是关于晶粒尺寸对力学行为的影响,这是不能用 Hall-Petch 关系来说明的(Imayer 等,1993a,b)。

单晶 TiAl 的屈服应力随温度呈反常的正温度关系变化,即随温度升高屈服强度增加,直到 600℃左右达到最大值,只有高于这一温度才变为随温度升高屈服应力呈负的变化(Kawabata 等,1985;Huang 和 Hall,1991a;Y. G. Zhang 等,1991;Veyssiere,1991;Stucke 等,1993)。这种反常现象是由于对滑移面有较高活动性的可动超位错,被热激活而产生了交滑移,于是在这些地方不仅超位错的能量低了,而且由于 Peierls 应力高,其活动性也较低。即超位错被热激活的交滑移所钉扎而变得不可动了(Kawabata 等,1991a;Fu 和 Yoo,1990;Yoo 和 Fu,1991)。位错组态之间的能量差别,即交滑移的驱动力,一方面来源于取向的不同,它取决于反相畴界能的大小,另一方面来源于因弹性的各向异性而引起的相互作用的位错部分之间的扭力。这些因素,即高各向异性的反相畴界能、很强的弹性各向异性、阻碍位错运动的高 Peierls 应力等,都与 Ti 原子和 Al 原子之间有强烈方向性的结合有关(Fu 和 Yoo,1990;Yoo 和 Fu,1991)。

· p. 671 ·

在多晶 TiAl 合金中,并不经常遇到这种温度与屈服应力之间的反常关系,如图 11-15 所示。理由是,在较低温度下有一个附加的强化作用——特别是晶界强化——这一作用把强度提高到这样一种程度,使得强度峰值不再能明显分辨出来(Huang 和 Hall,1991a)。一个最近的研究方向是晶粒尺寸的影响,在 TiAl 中 Al 含量和杂质含量对流变应力的反常影响(Sriram 等,1993)。在其它的金属间化合物中也已观察到类似的反常现象。众所周知的例子是 Ni_3Al,这在 11.4.1.2 节中讨论。在 Ni_3Al 和 TiAl 中产生这种反常的屈服应力与温度的关系的机制具有类似的特点,然而由于晶体结构和位错组态不同,它们又各有其特殊性(Kawabata 等,1991a)。

使用 TiAl 的主要问题是室温下的延性低。单相 TiAl(含 Al 大于 50at%)的低延性不能用加入合金化元素(如 V,Nb,Cr,W 或 Mo)的方法来改善(J. M. Larsen 等,1990;Kim

和 Dimiduk，1991）。Al 含量降低，延性得到改善。如果 Al 含量降到低于 50at%，除 TiAl 相以外还产生了第二相 Ti_3Al，得到这种两相的金属间化合物合金具有百分之几的延性，这对于应用是有利的(Huang 和 Hall，1991b；Kim 和 Dimiduk，1991；Froes 等，1991；Nonaka 等 1992）。图 11-16 对此作了说明，图中表示单相和两相 TiAl 合金在室温下的硬度和延性。根据这些数据，室温延性最高的 TiAl 合金是含 48at%Al 的合金。铸造状态和退火状态下合金的不同硬度曲线表明，显微组织对力学行为有很大影响。在 TiAl 的基础上开发各种材料的目标是改善强度和延性，首先是用控制显微组织的方法，其次是用合金元素进一步合金化的方法。

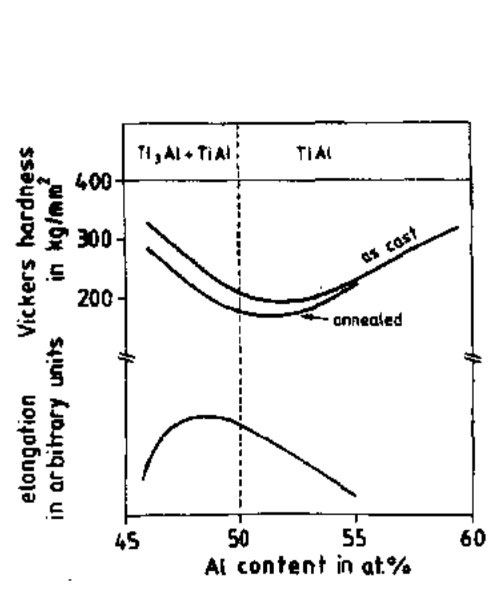


图 11-16 单相和两相 TiAl 合金室温下维氏硬度和抗拉伸长率与 Al 含量的函数关系

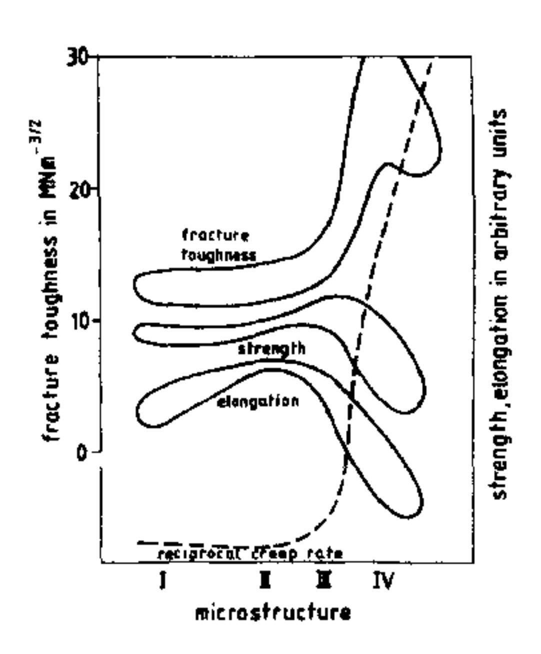


图 11-17 两相 TiAl 合金，室温下的断裂韧性、抗拉强度，抗拉伸长率和测定抗蠕变性能的二次蠕变速率与显微组织的函数关系曲线（示意图）(Kim 和 Dimiduk，1991)

采用适当的热处理和形变热处理，可以使显微组织，即相的分布在很大限度内发生改变(Koeppe 等，1993)。当进行这些工艺过程时会发生动态再结晶，对这种现象已作了系统的研究(Lee 等，1993)。取决于特定的热处理，可以产生粗大的等轴 TiAl 晶粒，同时还含有被 Ti_3Al 质点钉扎的细小 TiAl 晶粒析条；或者产生有 TiAl 晶粒和层状晶粒组成的细小的混合显微组织；或者生成具有粗大层状晶粒和少量细小的 TiAl 晶粒的一种接近层状的显微组织；或者是具有较大的层状晶粒的完全为层状的显微组织。在上述各种各样的显微组织中，层状晶粒是由 TiAl 和 Ti_3Al 片交替排列所组成的(Kim 和 Dimiduk，1991)。

• p. 672 •

不同的显微组织得到的力学性能差别很大，也为合金的优化提供了很好的可能性(Y-W. Kim，1992)，如图 11-17 和图 11-18 所示。注意到两相合金的晶粒尺寸小对短时强度和延性是有利的，但对抗蠕变性能不利，即对长时强度不利，因为晶界产生了滑动。采用形变热处理，细晶粒合金能超塑性变形(Cheng 等，1992)。对于滑移和孪生控制的变形行

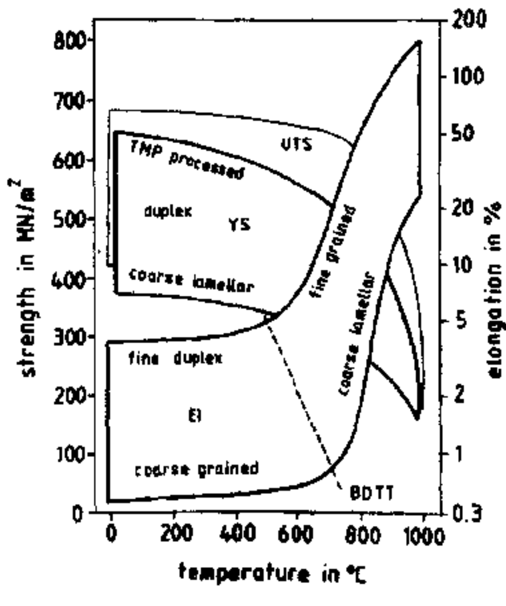


图 11-18　在不同工艺条件下，特别是在形变热处理条件下产生的不同显微组织的两相合金，其极限拉伸强度(UTS)，拉伸屈服强度(YS)，脆性延性转变温度(BDTT)，抗拉伸长率和温度的关系(Kim 和 Dimiduk，1991)

为来说，相界的特性和取向是特别重要的(Wunderlich 等，1993；Seeger 和 Mecking，1993；Appel 等，1993)。详细研究了含有孪晶的单相和两相 TiAl 合金的蠕变行为(Feng 等，1990b；Huang 和 Kim，1991；Oikawa，1992；Maruyama 等，1992；Hayes 和 London，1992；Jin 和 Bieler，1993；Bartels 等，1993)。关于组成相对观察到的蠕变现象的作用的分析是 Bartholomeusz 等(1993)的研究课题。只有少数研究工作是针对 TiAl 合金的疲劳行为(Feng 等，1990a；Aswath 和 Suresh，1991；Dowling 等，1991；Froes 等，1992；Rao 等，1992；Soboyejo 等，1993；Stoloff 等，1993)的。应当注意到，特定的显微组织可能对延性和韧性有相反的影响，如图 11-17 中所示的层状显微组织的性能。最近评述了关于 TiAl 中的裂纹萌生和裂纹生长的各种韧化机制(Chan，1993a)。

采用特殊的晶体生长技术，已经生产出具有非常特殊的显微组织和惊人的力学性能的两相 TiAl 合金(Yamaguchi，1991；Umakoshi 等，1992；Inui 等，1992；Umakoshi 和 Nakano，1993；Yamaguchi 和 Inui，1993)。例如含 49.3at%Al 的合金含有一些层状晶粒，这些晶粒是由以 TiAl 相为主还有第二相 Ti_3Al 的片层所组成，而且 TiAl 片层中含有大量薄的孪晶，因此具有这种显微组织的合金都称为综合孪生晶体(PST)。这种特殊的显微组织导致合金的力学性能对晶体取向敏感，还与加载的方向有关。有一种难变形的模型，切变是穿过层状晶界的；另一种容易变形的模型，切变是平行于层状晶界。后一种情况可使室温下的拉伸伸长率达到 20%。

· p. 673 ·

为了优化两相 TiAl 合金的力学性能，除了仔细控制热处理和热变形工艺外，还采用加入少量合金元素的方法，通常是加 1—3at%的合金元素(Kim，1989；Tsujimoto 和 Hashimoto，1989；Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；Hashimoto 等，1991；Froes 等，1991，1992；Kawabata 等，1991b，1993；Kim 和 Dimiduk，1991；Huang 等，1991a；Strangwood 等，1992；Tsujimoto 等，1992；Huang，1993；Hashimoto 和 Kimura，1993)。V，Hf，Cr 和 Mn 显著提高延性并产生固溶强化，Cr 是最有效的元素，Mn 的作用最小。Nb，Ta 和 W 也产生固溶强化，但它们降低延性。填隙元素如 C 和 N 影响延性，影响大小取决于 Al 含量和预处理方法，特别要提到的是，C、N 能改善抗蠕变性能(Kawabata 等，1991b；Kim 和 Dimiduk，1991)。各种不同元素的影响归因于电子分布和键合特征的改变，从而导致了晶胞尺寸的变化，同时正方度和原子占位也发生了改变。这些元素也对显微组织有影响，因为它们影响了 Ti-Al 系的热力学，然而要区分这些不同的影响比较困难。因此对于各种合金化元素的具体作用尚无确切的了解(Kim 和 Dimiduk，1991)。一种相当简单的机制是沉淀强化，

Nemoto 等(1992)对此作了研究。对各种材料的研究开发工作不断取得进展，已研究出了一系列 Al 含量不同、合金化元素总量不同、制造工艺不同的多元合金(Tsujimoto 和 Hashimoto，1989；Hashimoto 等，1991；Froes 等，1991；Kawabata 等，1991b；Kim 和 Dimiduk，1991；Tsujimoto 等，1992)。得到的性能范围列于表 11-2。

一个专门由中国人开发的项目是用 Nb 合金化的 TiAl 合金，加 Nb 是为了得到高强度、抗氧化和减轻合金重量(G. Chen 等，1991，1992，1993；W. Zhang 等，1993)。用 Nb 合金化可以使得 TiAl 的 $L1_0$ 结构中原子有序化，也就是说，产生了一个新相，该相的晶体结构尚不十分清楚。

在前节已经着重指出，钛铝的相平衡对填隙杂质、特别是对氧非常敏感。最近指出用高纯 Ti 和 Al 可以得到一个含 50at%Al 的、几乎是单相的 TiAl 合金，而通常的低纯度的 Ti-50at%Al 合金是包括有 TiAl 和相当数量 Ti_3Al 的两相合金(Murata 等，1992，1993)。高纯 TiAl 是具有一定延性的，断裂应变高于 3%，而低纯 TiAl 的断裂应变仅约 1%。

11.3.2.3 环境的影响

• p. 674 •

由于 TiAl 合金的含 Al 量较高，其抗氧化性能高于 Ti_3Al，但是它仍然比典型的可生成 Al_2O_3 氧化膜的金属间化合物(例如 NiAl)的抗氧化性能低几个数量级(Choudhury 等，1976)。TiAl 的抗氧化性也是依靠在表面生成具有保护作用的 Al_2O_3 层，但是 Al_2O_3 层只比 TiO 的稳定性稍微高一些。参阅 11.3.1.3 节中有关 Ti_3Al 的叙述(Meier 和 Pettit，1992)。由于在富 Ti 的合金中 Ti 含量高其活性大，Al 含量低于 50at%的 TiAl 合金产生氧化时，TiO 是稳定的氧化物，而延性最好的 TiAl 合金也是 Al 含量低于 50at%的合金(Kim 和 Dimiduk，1991)。进一步氧化导致生成 TiO_2 即金红石，它不具有保护作用，因此对于有关力学性能已获得优化的 TiAl 合金来说，氧化仍然是一个问题。已经详细研究了生成各种氧化物相的热力学条件和平衡状态(Rahmel 和 Spencer，1991，Zhang 等，1992b)。通过加 Nb 来合金化，TiAl 合金的抗氧化性能得到了明显的改善，这是因为合金表面形成了一层不易剥落的 Al_2O_3 保护层(Becker 等，1993)。

具有足够高的 Al 含量的 TiAl 合金(即 Al 含量至少为 50at%的单相合金)的氧化，只是在低于大约 1000℃的温度下才以相当低的氧化速率生成 Al_2O_3 氧化皮，而在较高温度下生成复杂的氧化物层：在金红石和 Al_2O_3 混合层之上生成金红石表面层，而且氧化速率明显增加(Meier 和 Pettit，1992；Taniguchi 等，1991a)。表面氧化减少了 TiAl 中的 Al 含量，当 Al 含量降至一定范围时，表面形成一层脆性 Ti_3Al 层，通常带有裂纹。在这些氧化皮和表面层之下观察到了内氧化现象，结果氧化物弥散在整个合金中。低温氧化转变为高温氧化是在一个非常窄的温度范围内发生的，对于发生这种转变的原因尚不清楚(Meier 和 Pettit，1992)。最近有人研究了氧化皮形成的微观机制和动力学(Becker 等，1992；Shida 和 Anada，1993)。

通过特殊的预氧化处理可以改善 TiAl 合金的抗氧化性能(Suzuki 等，1991)。此外，也可以用 Nb，Ta，W 合金化来改善抗氧化性能，但降低了延性；而用 V，Cr 或 Mn 合金化，则增加延性但降低抗氧化性能(Kim，1989)。近年来已经研究了高 Nb 含量的 TiAl 基合金的有关具有保护作用的氧化膜的生成条件，发现有一种含 Al 量为 50at%的合金，实际上在

1400℃就已经生成了具有保护作用的氧化物(Brady 等,1993)。考虑到钛铝化合物的氧化问题,为了有足够的保护作用,已经提出了采用涂层的办法,并进行了许多研究工作(Nishiyama 等,1990;Taniguchi 等,1991b;Yoshihara 等,1991;Wu 和 Lin,1993)。

除了生成氧化膜以外,氧还可以像其它填隙原子(N、C、B)一样使 TiAl 合金脆化(Kim 和 Dimiduk,1991)。要注意氧在 TiAl 中的溶解度比在 Ti_3Al 中低,但在大多数 TiAl 合金中都存在有氧,因而吸收氧气(Yamaguchi 和 Umakoshi,1990;Kim 和 Dimiduk,1991)。由于溶解了氧同时有 Al_2O_3 质点沉淀,在低温和高温下的屈服应力都提高(Kawabata 等,1992)。和其它金属间化合物一样,TiAl 合金也有环境脆化(Liu 和 Kim,1992)。显然,这种脆化是由于在试验气氛中存在有害物质所致,因为已经发现一种新型 TiAl 合金(加入了 Cr,Mn 和 Si),它在空气中的塑性最低,而在纯的氧气中塑性却最高。这些脆化作用对温度、应变速度、显微组织和相的分布都很敏感(Chan 和 Kim,1993;Kim 和 Dimiduk,1993)。用 Cr,Mo 或 Mn 合金化可以减少综合孪晶(见前节)TiAl 合金的环境脆化(Oh 等,1993a,b)。

· p. 675 ·

在 TiAl 中氢的溶解度相当高,当冷却时还可以生成氢化物,在较早的研究报告中并没有指出这一点(Thompson,1992)。已经发现,对于单相 TiAl 合金,氢对其力学性能无明显影响,对含有 Ti_3Al 的两相合金,由于 Ti_3Al 的吸氢作用而很可能脆化。为了清楚了解脆化的机理,还需要做更多的研究工作(Eliezer 等,1991;Thompson,1992)。

11.3.2.4 应用

由于 TiAl 合金的延性很差的问题没有解决,对这种合金的研究工作进展比 Ti_3Al 基 α_2 合金慢些。然而,最初就认为 TiAl 合金是更有希望的材料,因为它的密度低、使用温度高。目前各国的研究开发工作都集中在 TiAl 合金。例如在美国(Kim 和 Dimiduk,1991;Froes 等,1991,1992;Dimiduk 等,1991;Huang 等,1991b),日本(Nishiyama 等,1990;Yamaguchi,1992;Matsuo,1991;Nakao 等,1991;Mabuchi 等,1991;Kusaka,1991;Yoshihara 等,1991;Ogishi 等,1991;Kawabata 等,1991b;Fujitsuna 等,1991;Tokizane 等,1991;Hashimoto 等,1991;Masahashi 等,1991;Matsuo 等,1991;Nakagawa 等,1992;Tsujimoto 等,1992),英国(Peacock,1989),俄罗斯(Bondarev 等,1991;Imayev 等,1993b),德国(Sauthoff,1990a;Dogan 等,1991;Dahms 等,1991;Kuczera 等,1991;Frommeyer 等,1992)。由于它的脆延转变温度高,其制造工艺也比 Ti_3Al 更困难,特别是它的热加工温度超过了一般钛加工设备的使用温度范围,这就限制了铸锭尺寸,锭重只能到 200kg 左右。(Peacock,1989;Chesnutt,1990;Froes 等,1991;Kusaka,1991;Matsuo,1991)。目前致力于改善合金质量,方法是改进熔炼工艺和进行形变热处理(Sakamoto 等,1992;Lombard 等,1992;Szaruga 等,1992;Mouldckhues 和 Sahm,1992;Guan 等,1994;Austin 和 Kelly,1993;London 等,1993;T. P. Johnson 等,1993;Takeyama 等,1993)。已经考虑了大生产铸锭坯的大规模热处理的问题(Semiatin 等,1993)。除了铸造和热加工之外,也已采用粉末冶金工艺制造某些部件,尽管还存在有质量、生产率和粉末成本等问题(Froes 等,1991;Chesnutt,1990;Dahms 等,1991,1993;Oehring 等,1993)。

铸造的 TiAl 合金可以等温锻造(Fujitsuna 等,1991;Clemens 等,1993b);细晶粒粉末

冶金材料能够超塑性成形(Tokizane 等,1991;Matsuo,1991);特殊铸造和形变热处理的材料也是如此(Tsujimoto 等,1992);1—2mm 厚的薄板可以用双辊铸造法生产;开发了特殊的轧制工艺;可以机械加工;可以扩散焊和熔焊(Matsuo,1991;Kim 和 Dimiduk,1991;Fujisuna 等,1991;Tokizane 等,1991;Wurzwallner 等,1993)。扩散焊接工艺研究得特别仔细(Yan 和 Wallach,1993)。在有关涡轮发动机方面的应用、机翼和压缩机壳体部件的制造技术已通过论证(Lipsitt,1985a;Chesnutt,1990;Yamaguchi 和 Umakoshi,1990;Kim 和 Dimiduk,1991;Bondarev 等,1991)。然而为了解决延性、韧性、抗腐蚀性、强度和成本问题,还需要做更多的研究工作。

• p. 676 •

尽管如此,TiAl 合金还是被考虑应用于未来的航天事业(Dimiduk 等,1991;Kim 和 Dimiduk,1991;Matsuo,1991),特别是在美国国家航天飞机(NASP)的应用(Ronald,1989)以及德国的 Sänger 计划(Kuczera 等,1991;Bunk,1992)。这些在 11.3.1.4 节关于 Ti_3Al 的内容中早已提到过。在这些应用中比强度即单位密度的强度是首先引起人们关注的,被选择的合金应当与金属和非金属高强度材料竞争。为了满足设计标准,TiAl 合金被考虑作为金属间化合物基体复合材料的基体材料,相应材料的研究开发正在进行中(Anton,1988;Christodoulou 等,1988;Feng 等,1990b;Norman 等,1990;Rösler 等,1990;Westwood,1990;Bryant 等,1991;Froes 等,1991,1992;Kumar,1991;Kumar 和 Whittenberger,1991,1992;Mabuchi 等,1991;Soboyejo 等,1993;Sadananda 和 Feng,1993)。在这里,还应当解决化学性能与力学性能兼顾的问题,如同早在 11.3.1.4 节对 Ti_3Al 合金所论述的那样。近年来研究了一种 TiAl/SiC 复合材料,由于界面反应使抗拉强度降低的问题(Ochiai 等,1994)。相反应的动力学是由互扩散决定的,这个问题已在 TiAl-Mo 合金中研究过(Zhang 等,1992a)。已经表明,TiAl 基复合材料的蠕变抗力和韧性可以用涂覆的纤维来改善,它具有软的纤维/基体界面(Weber 等,1993)。

在任何情况下,复合材料中的延性增强剂通常都能改善复合材料的断裂韧性。已经对陶瓷材料,如用 Al 和金属增强的 Al_2O_3 材料,从实验和理论两个方面研究了脆性基体中延性增强剂的韧化效果(Sigl 等,1988;Flinn 等,1989;Ashby 等,1989),这种韧化作用在 TiAl/Nb 型的复合材料中也已发现了(Cao 等,1989)。

除了用于航天工业之外,对于在汽车发动机方面的应用也是引人注目的,例如阀和涡轮增压器的转筒,这方面的工作可能接近完成了(Kim 和 Dimiduk,1991)。已成功地研制出了一种铸造的 TiAl 涡轮增压器转筒,其直径约 4cm,这种产品在工作条件下的性能比超合金 Inconel713C 的转筒以及 SiN 陶瓷转筒好,并准备用于制造高性能客车的某些部件(Nishiyama 等,1990)。

11.3.3 Al_3Ti 和其它 $D0_{22}$ 相

11.3.3.1 基本性能和相图

• p. 677 •

三铝化钛 Al_3Ti 晶体具有正方 $D0_{22}$ 结构,如图 11-1 所示,这种结构在另外一些三铝化物中也是常见的。即 Al_3M,M=V,Nb,Ta,还有一些其它相如 Ni_3V 也具有这种结构

(Bauer，1939；Villars 和 Calvert，1991)。这种 $D0_{22}$结构是从密排立方 $L1_2$ 结构中产生的，它是由其间含有周期性反相畴界的 $L1_2$ 立方体堆垛而成，因而 $D0_{22}$结构可以看作是一种被正方化了的、扭曲了的长程有序的立方结构(Bauer，1939；Yamaguchi 和 Umakoshi，1990)。

从量子力学观点看，$D0_{22}$结构是相当简单的，为了研究它的键合性质、相的稳定性、以及得到弹性常数、层错能和解理能的理论值，对 Al_3Ti 已经进行了第一原理计算和实际上的从头计算(Carlsson，1991；Lin 等 1991；Yoo 和 Fu，1991)。实验测得的弹性刚度值比理论值大一些，特别是最后实验结果得到的多晶 Al_3Ti 在室温下的杨氏模量为 216GPa，明显地超过其它钛铝化合物，并达到了超合金的数量级(见表 11-2)(Nakamura，1991；Nakamura 和 Kimura，1991)。

由于 Al_3Ti 的铝含量高，它的密度为 3.3g/cm³，低于其它钛铝化合物(Yamaguchi 和 Umakoshi，1990)。此外，其抗氧化性能明显高于 Ti_3Al 和 TiAl(Umakoshi 等，1989；Subrahmanyam 和 Annapurna，1986)，因而 Al_3Ti 是一个用作轻重量结构材料的候选相。也考虑将它作为涂层材料，并详细研究了 Al_3Ti 的氧化动力学问题(Smialek 和 Humphrey，1992)。

Al_3Ti 的熔点约 1340℃，在现有的相图上看到，它是固定成分的化合物，在相图上是一条直线(Glazova，1965；Murray，1988；Rowe 和 Huang，1988；Huang 和 Siemers，1989；Schuster 和 Ipser，1990；Shull 和 Cline，1990；Y. A. Chang 等，1991；Perepezko，1991a)。应当注意，它在高温下的平衡仍在讨论中。Al_3Ti 可以用其它的 $D0_{22}$结构三铝化物合金化以生成三元的 $D0_{22}$相，该相在相图上不再是一根直线，而有一均匀的成分范围，也就是说，成分可以在各三元相图中示出的固溶度界限之间变化(Sridharan 和 Nowotny，1983；Hashimoto 等，1986b；Kumar，1990；Hellwig，1990；Paruchuri 和 Massulski，1991；Weaver 等，1991；Perepezko，1991a)。

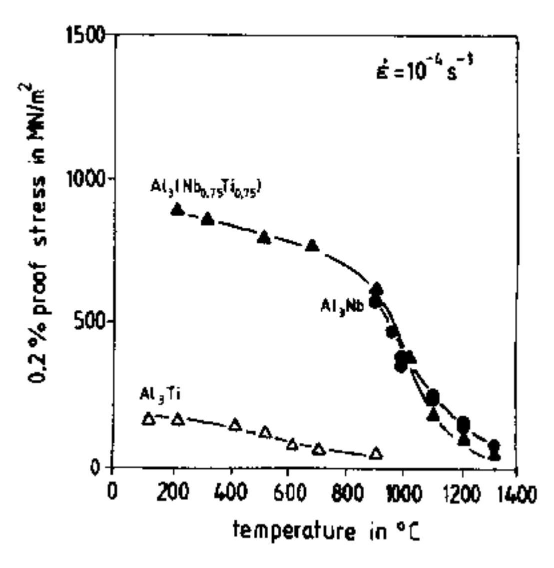


图 11-19　由应变速率为 $10^{-4}s^{-1}$的压缩试验得出的具有 $D0_{22}$结构的粗晶粒多晶体 Al_3Ti 在真空中的屈服强度(Yamaguchi 等，1987)以及 Al_3Nb 合金、$Al_3(Nb_{0.75}Ti_{0.25})$合金在空气中变形 0.2%的应力(Sauthoff，1990b；Reip，1991；Reip 和 Sauthoff，1993)和温度的关系

11.3.3.2　显微组织和力学性能

Al_3Ti

已经研究了 Al_3Ti 的变形行为并作了详细分析(Yamaguchi 等，1987，1990；Wheeler 等，1990；Morris 和 Lerf，1991；Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；Shimokawa 等，1991；以及 MST 第 6 卷中由 Umakoshi 所写的章节)。图 11-19 示出这种多晶体材料的屈服应力与温度的关系曲线，材料的晶粒尺寸约 1mm，用真空感应炉熔炼，由于这种化合物的成分是固定的，所以合金含有少量的第二相质点(主要是 Al)。Al_3Ti 室温强度

低，在500℃左右的强度和其它钛铝化合物差不多（见表11-2）。其主要变形模式是孪生，这不影响$D0_{22}$的对称性，根据对$D0_{22}$晶体变形行为的理论研究，认为孪生占优势的原因是位错的可动性低（Khantha 等，1992）。虽然已观察到有微观塑性，但是在620℃以下伸长率几乎为零，在组织不均匀处，即在夹杂物、第二相质点、孪晶相交处以及相界处都已有裂纹形核。

• p. 678 •

Al_3Ti 的延性可以通过加入少量合金元素（Zr、Hf、B 和 Li）微合金化来改善，所得出的室温压缩断裂应变是百分之几（Yamaguchi 等，1988）。Zr 和 Hf 的作用是降低了层错能，因为形成的相 Al_3Zr 和 Al_3Hf 具有$D0_{23}$结构，这种结构不同于由 $L1_2$ 立方长周期堆垛形成的$D0_{22}$结构。

正在考虑将 Al_3Ti 作为 Ti 合金和钛铝化合物表面上的抗氧化涂层（Subrahmanyam 和 Annapurna，1986；Umakoshi 等，1989；Smialek 和 Humphrey，1992），也可作耐磨的表面涂层（Uenishi 等，1992）。应当注意，还有一种富 Al 的铝化钛 Al_2Ti，它显示了比用同样工艺制造的具有相同硬度的 Al_3Ti 更好的抗开裂性能（Benci 等，1993）。目前 Al_3Ti 已被用于微电子器件中的薄膜连接，Al_3Ti 起着扩散栏栅的作用（Colgan，1990；Gupta 等，1993）。与喷涂金属 Al 比较，用铝的金属间化合物更好些，因为后者的扩散系数比较小而且用 Al_3Ti 膜已显示出最佳性能。

Al_3V

Al_3V 被认为是有希望用于核反应技术的材料，已经研究了关于改善它的延性的问题（Umakoshi 等，1988）。它的结构与 Al_3Ti 的结构相同，两者形成混合晶体的一连续系列。其熔点仅稍高于 Al_3Ti，因而预计其变形行为是相似的。实际上其变形机制与 Al_3Ti 类似。然而其屈服应力为 Al_3Ti 的二倍左右，在约400℃以下于真空中压缩时无塑性。

用 Al_3Ti 微合金化来改善 Al_3V 的压缩塑性一但以降低屈服应力为代价——可达到这样一种程度，即 $Al_3(V_{0.75}Ti_{0.25})$的断裂应变约为7%。用 Al_3Ti 进一步合金化将导致性能的降低，也就是说，$Al_3(V_{0.75}Ti_{0.25})$的强度明显比 Al_3V 的高，但只在700℃和高于700℃时才能塑性变形。

• p. 679 •

要注意根据用一次原理计算的理论研究，Al_3Ru 相也具有$D0_{22}$结构，并与 Al_3V 密切相关（Paxton 和 Pettifor，1992）。Al_3Ru 的变形行为预计与 Al_3V 相似而延性较好。

Al_3Nb

Al_3Nb 是一种固定成分的化合物，因而通常它含有第二相，特别是有过量的 Al 分布在晶界上。它通过位错运动和孪生发生变形，室温下呈脆性（Shechtman 和 Jacobson，1975）。尽管 Al_3Nb 有室温脆性，但它仍被作为高温结构材料的选择相（Rodriguez 等，1991）。已经很详细地研究了 Al_3Nb 和 Al_3Nb 基合金的物理性能和变形行为（Reip，1991；Reip 和 Sauthoff，1993）；Sauthoff 提供了初步的研究结果（1990a，b），主要结果概述如下。

虽然 Nb 的密度高，但$D0_{22}$结构的 Al_3Nb 仍是一种重量轻的材料，其密度仅4.54g/cm^3，在室温和1000℃之间的平均热膨胀系数大约为$9.6\times10^{-6}K^{-1}$，这一数值低于超合金

和钢。它和 Al_3Ti,Al_3V 不同,只有一个固定熔点,因而较易制备。它的熔化温度为1605℃,明显高于其它的 $D0_{22}$相,因此预计有更高的强度,特别是高温强度。其杨氏模量在室温下是 $246GN/m^2$,在 600℃为 $224GN/m^2$,在室温至 600℃之间的杨氏模量与温度呈线性关系,这些数据比钛铝化合物高,甚至比超合金高(见表 11-2)。Al_3Nb 的泊松比为0.17,在 Al_3Ti 和其它具有复杂晶体结构的金属间化合物中,也有同样低的数值(Fleischer等,1989b;Nakamura,1991)。

图 11-19 示出在空气中高于 850℃时 Al_3Nb 的屈服应力(即 $\sigma_{0.2}$)与温度的函数关系,在 600—800℃之间于空气中试验,Al_3Nb 发生严重破坏,这是因为晶界氧化所致,即众所周知的灾害(pest)现象。低于 500℃压缩试验,断裂应变小于 0.2%,而弯曲塑性变形只在高于 1050℃才能观察到。和其它的金属间化合物一样,室温下平面应变的断裂韧性仅约 $2MN/m^{3/2}$(Schneibel 等,1988)。

要注意,在约 720℃的临界温度下及氧的分压为 10^{-15}—10^{-10}bar 之间,Al_3Nb 的灾害现象最明显,而在纯氧中没有观察到这种灾害现象(Steinhorst 和 Grabke,1990;Grabke等,1991a)。有人提出 Al_3Nb 的破碎性灾害是由于 Al 在晶界的选择性氧化,从而降低了此处的铝含量而生成 Al_2Nb(Tolpygo 和 Grabke,1993)。其它金属间化合物也有这种灾害现象,对其机制尚未了解(Westbrook 和 Wood,1964;Aitken,1967;Meier 和 Pettit,1992)。

观察到的 Al_3Nb 的位错滑移系和其它 $D0_{22}$相没有不同,另外不影响有序的孪生是在低温和高温下的一种主要变形方式。它的独立的变形方式的数目比 Von Mises 提出的标准要少,这就造成了观察到的脆性(参阅 11.2.3 节)。高温下的延性是热激活位错运动的结果,也就是发生蠕变。

· p.680 ·

Al_3Nb 的蠕变强度比较低,当应力为 $10MN/m^2$,仅 500 小时就产生 1%应变,2300 小时断裂,而其屈服应力可以与超合金相比。这说明,对于金属间化合物,屈服应力与蠕变强度之间的差别比一般合金更明显。Al_3Nb 的蠕变受位错攀移控制,同时还有亚晶生成。已经用众所周知的基本方程表述了与一般无序合金相似的蠕变现象和蠕变速率。这方面更详细的讨论将在有关 NiAl 的章节中叙述(11.4.3 节)。二次蠕变速率遵循幂函数规律,即对于位错蠕变的 Dorn 方程为[1)]

$$\dot{\epsilon} = A\frac{DGb}{kT}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \tag{11-2}$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 是二次蠕变速率,A 是无量纲因子,D 是有效扩散系数,G 为切变模量,b 是柏氏矢量,k 是玻尔兹曼常量,T 是温度,σ 是使用应力,指数 n 在 3—5 之间。Al_3Nb 的应力指数为 3.6,已发现 Al_3Nb 的视在激活能为 360kJ/mol,其中 35kJ/mol 是由于剪切模量与温度的关系决定,而其余的 325kJ/mol 是描述 Dorn 方程中其它因素,特别是扩散系数与温度的关系。扩散数据不足(Ogurtani,1972;Slama 和 Vignes,1972),对蠕变数据的分析也不够充分。

在 11.3.3.1 节中已经提到,Al_3Nb 溶解 Ti,也就是说 Al_3Nb 可以用 Al_3Ti 合金化,以形成一系列连续的具有 $D0_{22}$结构的混合晶体,从而它不再是一个固定成分的化合物。图

1) 原文中没有指明此蠕变强度的温度数据。——译者注

11-19 表明三元相 $Al_3(Nb_{0.75}Ti_{0.25})$ 在空气中的屈服应力($\sigma_{0.2}$)与温度的关系，可以看出，与二元化合物 Al_3Nb 相比，其 200℃下压缩破断应变已大于 0.2%，且无灾害迹象。然而弯曲时脆性延性转变温度只比 Al_3Nb 稍低。加入少量 Hf 和 Li 使脆性延性转变温度进一步降低，这如同在 Al_3Ti 中所发现的一样(参阅 11.3.3.2 节)。注意到如同 Al_3Ti 中的情况一样(参阅 11.3.4 节)，为了生成 $L1_2$ 型结构以取代 $D0_{22}$结构，已经试验了用第三组元加入到 Al_3Nb 中，因为在开发有延性的金属间化合物时，希望得到 $L1_2$ 结构(Li 等，1992；Subramanian 和 Simmons，1991)。然而这种努力没有成功。Kumar 对有关的三元相图作了评述，包括过去在德国和前苏联的文献中发表过的相图(1990)。

在金属间化合物的两相或多相合金中将 Al_3Nb 作为一个组元，也就是说，将 Al_3Nb 和另外的脆性低的相结合在一起，合金的韧性和脆性延性转变温度得到明显改善。特别是 Al_3Nb 和 B2 结构的 NiAl 相形成稳定平衡，即形成 NiAl-Al_3Nb 金属间化合物合金，这一内容将在 11.4.3 节中讨论。另一些具有复杂显微组织的 Al_3Nb 基合金可以用新型的工艺方法生产出来，包括快速凝固和粉末冶金法(Bowman 和 Noebe，1989；Bowden，1989；Lu 等，1990；Alman 和 Stoloff，1991；Rodriguez 等，1991；Ayer 和 Ray，1991；Ho 和 Sekhar，1991)。例如用熔体旋转喷雾制粉和热等静压方法制备了 TiB_2 弥散强化的复相 Al_3Nb 基合金(Ray 和 Ayer，1992)。为了对 Al_3Nb 基合金作为高温结构材料的可能性作出评价，需要在这方面作更多的工作。

· p. 681 ·

除力学性能外，对于任何种类的高温用途来说，一个先决条件就是要有足够的抗氧化性能。尽管 Al_3Nb 被考虑用作 Nb 基合金的抗氧化涂层(Bowden，1989)，但是由于只是形成氧化膜，整体 Al_3Nb 的抗氧化性能还是有限(Perkins 等，1988；Hebsur 等，1989；Korinko 和 Duguette，1990；Steinhorst，1989；Steinhorst 和 Grabke，1989；Grabke 等，1990，1991b)。其抗氧化性能可通过加入过量的 Al 和加入少量 Hf 来改善(Steinhorst，1989；Grabke 等，1990，1991b)。同样，用 Cr 宏观合金化和用 Y 微合金化的 Al_3Nb 在 1200℃具有极好的抗氧化性能，但是在中等温度下变形时仍然遭到恶劣环境的侵蚀(Raj 等，1992a)。对这些合金的高温和低温强度与断裂韧性也进行了研究。除了用制成单相合金的方法来改善这些性能外，也可以通过用 NiAl 合金化，以生成金属间化合物的复相合金的方法，明显提高 Al_3Nb 的抗氧化性能。这个方法在前面已经提到过(Steinhorst，1989；Grabke 等，1990，1991b)。也就是说，复相 Al_3Nb-NiAl 合金的变形行为和抗氧化性能都很好，而且没有灾害性破坏现象发生。

Al_3Ta

具有 $D0_{22}$结构的 Al_3Ta 是与 Al_3Nb 密切相关的(Bauer，1939)，最近已研究了 Al-Ta 和 Al-Ta-Ti 相图(Subramanian 等，1990b；Sridharan 和 Nowotny，1983)。Al_3Ta 的熔化温度比 Al_3Nb 更高，为 1627℃。它们的变形行为相同(Pak 等，1990)。这个相的制备很困难，因为它的组成元素的熔点相差太大。但是这个相仍被考虑开发为复合材料(Alman 和 Stoloff，1991；Anton，1988；Shah 等，1990；Kumar，1991)。

Ni_3V

上述 $D0_{22}$结构的三铝化合物是固定成分的化合物，其有序结构直到熔点都是稳定的，

这可以认为是强有序倾向的标志。与这些相相反，$D0_{22}$结构的 Ni_3V 有一个均匀的成分范围，其有序化的晶体结构只在较低温度下稳定，即 Ni_3V 在 1045℃无序化形成 f.c.c 的 Ni-V 固溶体(Massalski 等，1990)，这表明它是弱有序化倾向的。已经详细研究和分析了它的变形机制(Moreen 等，1971；Vanderschaeve 等，1979；Faress 和 Vanderschaeve，1987；Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；Khantha 等，1992)。和三铝化物一样，Ni_3V 通过孪生变形，这不影响有序。其屈服应力比较高，例如大有序畴的多晶 Ni_3V 的屈服应力为 $720MN/m^2$，小有序畴的为 $1320MN/m^2$。与三铝化物相反，在室温下压缩时它有相当的延性，然而在拉伸时，其延性仍比较小，即也认为 Ni_3V 是脆性的(Liu 和 Inouye，1979)。

· p. 682 ·

Ni_3V 用 Fe 和 Co 合金化以后，形成 $L1_2$ 结构的$(FeNi)_3V$ 和$(Fe,Ni,Co)_3V$，这种结构是 $D0_{22}$的原始结构。这些三元相和四元相在室温下有较高的延性，抗拉伸长率为 40%或更高，这是已经取得良好成果的材料研究课题(Liu，1984)。这些内容将与 Ni_3Al 有关的其它 $L1_2$ 结构的相一起都在 11.4.2 节中叙述。通过合金化可以使 $D0_{22}$结构转变为 $L1_2$ 结构，这说明就能量和稳定性而言，这些密切相关的晶体结构在这两方面差别都很小，理论上通过从头计算所表明的结果也是如此(Stocks 等，1987；Carlsson，1991；Freeman 等，1991)。

在这里应该提到，对于某些镍基超合金来说，$D0_{22}$结构的 Ni_3Nb 是一个有实用价值的相。这些超合金是通过沉淀介稳的 Ni_3Nb 质点来强化的，而且有极好的焊接性能(Oblak 等，1974)。

11.3.4 具有 $L1_2$ 结构的三铝化物

11.3.4.1 基本性能和相图

立方的 $L1_2$ 结构比正方的 $D0_{22}$结构的对称性高些(见图 11-1)。根据 Von. Mises 标准，它具有足够数量的滑移系，因此也应当更加容易变形(George 等，1991b)。实际上，在成功地对 Ni_3Al 和 Ni_3V"增延"以后，$L1_2$ 结构被看作是最好的和最有前途的可开发成结构材料的金属间化合物(参阅 11.4.1 和 11.4.2 节)。

早已知道有一个富 Al 的、有序的 f.c.c. $L1_2$ 结构的三元金属间化合物(Raman 和 Schubert，1965)。在前几节中(11.3.3.1 和 11.3.3.2 节)已注意到 $L1_2$ 结构和 $D0_{22}$结构是密切相关的，且能量差小。第三种密切相关的结构是 $D0_{23}$，它是在 $L1_2$ 结构的基础上的又一种长程有序的立方结构(Baner，1939)。近几年来，从理论和实用观点上评述了这些密切相关结构的二元三铝化物和富 Al 的三元相，有关它们用合金化方法使 $L1_2$ 结构稳定以及在这些 $L1_2$ 相基础上开发新材料的前景(Kumar，1990，1993；Freeman 等，1991；George 等，1991b)。主要结果综述如下。

ⅢA 族元素 Sc，以及某些稀土和锕系元素形成稳定的具有 $L1_2$ 结构的二元三铝化合物，而ⅣA 和 VA 族元素形成具有 $D0_{22}$结构的三铝化合物，即高温下的 Al_3Ti 和 Al_3Hf，以及 Al_3V、Al_3Nb 和 Al_3Ta，或者低温下的具有 $D0_{23}$结构的 Al_3Zr 和 Al_3Hf。用 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Rh，Pt，Pd，Cu，Ag，Au 或 Zr 使 Al_3Ti 合金化可得到 $L1_2$ 结构的三元相。而用 V、Nb、Mo 合金化则得不到 $L1_2$ 结构的相(Kumar，1990；Freeman 等，1991；George 等，

1991b；Nakagama 和 Mabuchi，1993）。同样，用 Sc，V，Cr，Mn，Fe，Ni，Cu 或 Zn 使 Al_3Zr 合金化和用 Cu 使 Al_3Hf 合金化都已经得到 $L1_2$ 结构的相，而用这种合金化的方法在 Al_3V，Al_3Nb 和 Al_3Ta 中不生成 $L1_2$ 相。不同的合金化行为反映出各种结构的不同稳定性，而且可以由电子密度分布状态来了解，这和量子力学的从头计算所得的结果一样。特别是 Al_3Nb-Ni 系合金已经表明了这一点，这个合金由于其熔化温度高和密度低是引人注意的（Inoue 等，1991b）。注意到亚稳的二元三铝化合物，即具有 $L1_2$ 结构的 Al_3Ti、Al_3Zr 和 Al_3Hf 的粉末可以用机械合金化方法获得，也就是说可以用低温合成工艺（Schwarz 等，1992）。在这里还应当提到，Pd_3Mn 相在低于 530℃有序化，在无氢时形成 $D0_{23}$结构，而在有足够的氢分压时生成 $L1_2$ 结构（Sowers 等，1992）。

· p. 683 ·

三元富 Al 的 $L1_2$ 相的成分在一个小范围内可以是单相的，而且给出了大致的分子式，例如 $Al_{66}Ti_{25}M_9$，$Al_{22}Ti_8M_3$ 或 Al_5Ti_2M，M＝Cr，Mn，Fe 等，对 Zr 的变体也有类似的分子式，这与合金化元素有关。尚不清楚在 $L1_2$ 晶格中原子以什么方式分布。由于这些成分与相应的三元相图中的二元三铝化合物的成分接近，这些三元 $L1_2$ 相通常称为三元的 $L1_2$ 三铝化合物，它们可以用 $(Al_{1-n}M_x)_3Ti$ 表示，式中一部分 Al 被第三组元 M 所取代，不过也有反对这种观点的见解（Durlu 等，1991；Durlu 和 Inal，1992a）。已经讨论了各有关相图（Kumar，1990；Mazdiyasni 等，1989；Mikkola 等，1991；Nic 等，1991）。由 $L1_2$ 结构的各种三铝化合物的一般成分范围，推导出了有关 $L1_2$ 结构存在的稳定性的判据，这是假设根据 Engel-Brewer 理论考虑到原子相互作用对电子分布的影响，由合金中每个原子特定价电子数目而得出的（Durlu 和 Inal，1992b）。

11.3.4.2 显微组织与力学性能

大多数研究工作都集中在有关 $Al_{66}Ti_{25}M_9$ 的问题，George 等人详细地讨论了它们的力学性能（1991b）。注意到由于铸造合金通常含有气孔和第二相质点，这些合金的制造工艺是很关键的。要借助凝固后处理，即热处理、热加工、热挤压或锻造来消除人为因素的影响是困难的，只是在最近才制得质量满意的合金。除了用铸锭冶金之外，也采用了粉末冶金和快速凝固法。

已测定了弹性模量，得到 $Al_{67}Ti_{25}Ni_8$ 的杨氏模量为 200GN/m^2，$Al_{67}Ti_{25}Fe_8$ 的杨氏模量为 192GN/m^2（George 等，1991b），即这个杨氏模量值在 Ti_3Al 与 TiAl 之间，也在 Al_3Ti 与 Al_3Nb 之间，在超合金同一个数量级（表 11-2 和 11.3.3.1 节及 11.3.3.2 节）。

$Al_{66}Ti_{25}M_9$（M＝Fe，Cr，Mn 或这些过渡族金属的混合物）的抗压缩屈服强度，在室温和 800℃之间约为 300MN/m^2，也就是说它与温度的关系曲线有一段强度是平稳的，或者说强度随温度的变化稍有一些正温度关系（Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；Kumar 等，1991b；Kumar 和 Brown，1992b；Wu 等，1993，Brown 等，1993）。低于室温，随着温度降低，屈服应力急剧增高，而高于 800℃材料通常软化。采用改变成分和显微组织的方法（George 等，1991b），特别是采用弥散相以获得颗粒增强复合材料的方法（Kumar 等，1991c；Kumar，1991；Otsuki 和 Stoloff，1992），可以得到更高的屈服应力。已经分析了力学性能与长程有序度的关系（Winnicka 和 Varin，1993）。晶粒大小与屈服应力的关系遵循 Hall-Petch 公式（Pu 等，1992）。在一般情况下抗拉屈服强度与抗压屈服强度是一致的，然

而也有一些复杂的情况，现在还不了解(Kumar 等，1991a，b；George 等，1991b)。

· p. 684 ·

室温下的拉伸或弯曲伸长率仅百分之零点几，随温度升高伸长率缓慢增加，在500℃左右延性出现另一个极小值(Z. L. Wu 等，1990a，b，1991，Kumar 和 Brown，1992a，c，1993)。到目前为止，单晶试验的延性不比多晶体高，改变成分和显微组织只能稍微改善一些延性(George 等，1991b；Brown 等，1993)。有人详细研究了滑移系、位错运动和位错反应、断裂模式、弯曲延性、蠕变强度等(Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；George 等，1991b；Schneibel 等，1992a；Morris 等，1993b，c；Sizek 和 Gray，1993；Miura 和 Watanabe，1993；Wu 和 Pope，1993)。应当作出的结论是：$L1_2$ 型的三铝化合物 $Al_{66}Ti_{25}M_8$ 是脆性的，并且没有达到原来预计的延性。

尽管如此，$L1_2$ 型三铝化合物仍然是有前途的，因为它们的密度低，在航天方面的应用颇有潜力，虽然这种潜力至今尚未变成现实(Dimiduk 等，1991)。为了满足这些用途，要求材料有足够的抗氧化性能。发现化合物的成分为 $Al_{67}Ti_{25}Mn_8$ 时，抗循环氧化的性能很差，而成分变化 $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ 时，这一性能极好(Parfitt 等，1991)。目前研究工作的方向是根据 $Al_{66}Ti_{25}M_9$ 合金的强度、延性、韧性和抗氧化性能，严格控制工艺过程，以达到优化合金成分和显微组织的目的。

除了对 Al_3Ti 基三铝化物的这些研究工作之外，还开展了对 $L1_2$ 型三铝化物的类似研究工作，这些相是以 $D0_{23}$型 Al_3Zr 为基础，且含有 Cu、Mn 或 Cr 的合金(Virk 和 Varin，1992；Schwarz 等，1992；Varin 等，1993)。初步得出的结果是：力学性能似乎与 Al_3Ti 基合金类似，而屈服应力随温度的变化大，且随温度的升高而增加。

11.4 镍铝化合物及有关的相

11.4.1 Ni_3Al

11.4.1.1 基本性能和相图

Ni_3Al 是研究得最多而且了解得最多的金属间化合物，因为长期以来它就是高温合金中的强化相，同时它的延性问题也可以解决，用硼进行微合金化就可以改善其延性(Aoki 和 Izumi，1979；Liu 和 Koch，1983；Aoki，1990)，这就是说可以生产出 Ni_3Al，试验也没有太大困难。因此过去为了研究金属间化合物的行为总是优先选择 Ni_3Al(参阅 11.1.2)。Stolloff(1989)权威性地评述了有关 Ni_3Al 及其合金的物理冶金和力学冶金方面的现有资料。

· p. 685 ·

镍铝化合物 Ni_3Al 称为 γ' 相，它具有立方 $L1_2$ 结构(Cu_3Au 型)，这种结构是由 f.c.c. 结构通过有序化而形成的(见图 11-1)。其成分偏离化学式计量时是通过晶格形成缺位来调整的(Lin 和 Sun，1993)。Ni_3Al 的密度为 7.5g/cm^3(参阅 Liu 等，1990)，只比高温合金稍微低一点(见表 11-2)，但是人们对它还是感兴趣。许多作者从实验和理论上研究了弹性常数(例如 Davies 和 Stoloff，1965；Dickson 等，1969；Kayser 和 Stassis，1969；Foiles 和 Daw，1987；Wallow 等，1987；Yoo 和 Fu，1991，1993；Yasuda 等，1991a，1992)。铸造的多晶

Ni_3Al 在室温的杨氏模量与纯 Ni 大致相同，且随温度的变化小(Stoloff,1989)，即它的杨氏模量比高温合金略低一点(见表 11-2)。有关热膨胀、导热性、热电效应和电阻等资料都有报道(Stoloff,1989)，最近有人研究了 Ni_3Al 的热扩散性能(Archambault 和 Hazotte,1993)。

图 11-20 表示考虑了一些新的研究结果之后作出的二元 Ni-Al 相图，Ni_3Al 在大约 1383℃发生包晶反应，熔化分解为一个 Ni-Al 液相和一个无序的 f. c. c. Ni-Al 固相(Hilpert 等，1987；Verhoeven 等，1991)，这与 Massalski 等人所作的为普遍承认的相图(1990)不同。此外，在 1380℃Ni_3Al 与 B2 相 NiAl 和 Ni-Al 液相形成共晶平衡，Ni_3Al 是稳定的，也就是说，根据大多数研究工作者报道，直到熔点，Ni_3Al 都是有序的(Stoloff,1989)，但这只是在接近理想的化学成分时才是正确的，因为有迹象表明，有序化的临界温度可能比含过量 Ni 的 Ni_3Al 的熔点低些(Bremer 等，1988；Yavari 等，1991；Ramesh 等，1992)。

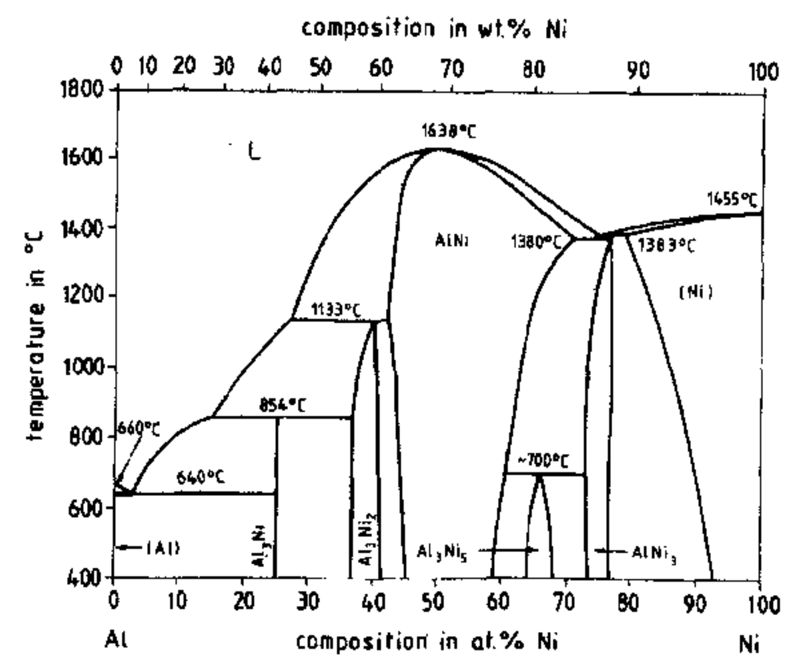


图 11-20　在 Massalski 等人(1990)工作的基础上，考虑了 Hipert 等(1987)和 Verhoeven 等(1991)的有关 Ni_3Al 平衡状态的资料，所作出的 Ni-Al 二元相图

• p. 686 •

Ni_3Al 中可以溶解另外一些元素，特别是其它的过渡族元素，有许多作者研究了 Ni-Al 基三元相图(例如 Guard 和 Westbrook,1959；Kornilov,1960；DasGupta 等，1984；Chakravorty 和 West,1985,1986；Chakravorty 等，1985；Nash 和 Liang,1985；Vincent 等，1988；Hong 等，1989；Enomoto 等，1991；Lee 和 Nash,1991a)。在三元相图等温截面上 Ni_3Al 凸起的方向，表示加入的合金化元素占据什么位置。根据有关研究结果得出，Ni 的位置被 Co,Pd,Pt,Cu 或 Sc 占据，Al 的位置被 Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Mo,W,Zn,Ga,In,Si,Ga,Sn 或 Sb 占据，而 Cr,Mn 或 Fe 可占据两种位置，并随成分不同可能稍微优先占据 Al 的位置(Ochiai,等 1984；Miller 和 Horton,1987；Shindo 等，1988；Enomoto 和 Harada,1989；Chiba 等，1991；Hono 等，1992)。对于 Hf 来说要确定它的占位比较困难，因为有 Hf

是占据 Ni 位置而不是 Al 位置的有力的实验证明(Bohn 等,1987a,b),最近已测定了在 Ni_3Al 中 Hf 的化学活性,根据这一结果,Hf 在 Ni_3Al 中应取代 Al(Albers 等,1992)。根据计算机模拟,占位是取决于成分的,也就是说,对于偏离化学配比的不同型式,可通过加入第三元素来改变原子占位(Hosoda 等,1991)。

成分偏离理想化学配比可能是偏向化学分子式成分的两边,这将导致结构缺陷的产生,这些缺陷对于低温和高温下的力学性能有重要影响,因为在低温下这些缺陷可能起阻碍位错的作用,而在高温下则可能促进扩散(有关 B2 相的变形行为将在 11.4.3 节中详细讨论)。

少数研究人员——特别是 Chou 和 Chou(1985)以及 Hoshino 等(1988)——研究了 Ni_3Al 中的扩散,评述和讨论了有关扩散机制和缺陷(Bakker,1984;Wever 等,1989;Stoloff,1989)。这种结构上的缺陷是化学配比成分两边的反结构原子,即 Al 在 Ni 位置上和 Ni 在 Al 位置上,这种结构的浓度即非热激活空位浓度是非常小的。在熔化温度,空位的含量为 6×10^{-4},空位生成焓为 1.60eV,这些数值与 Ni 的相应值是一致的,也就是说 Ni_3Al 的空位行为和纯金属的相似(Schaefer 等,1992)。Ni 在 Ni_3Al 中的扩散与在纯 Ni 中没有很大的不同,在高温下它对偏离化学分子式配比的情况很敏感。由于示踪原子不易得到,关于 Al 在 Ni_3Al 中的扩散问题还研究得不够。缺陷可以和溶解的影响扩散的第三组元相互作用,特别是空位与硼的相互作用(硼是使 Ni_3Al 延化所必须的元素)使得 Ni_3Al 中 Ni 的扩散系数随 Al 和 B 含量的变化复杂化(Hoshino 等,1988)。已经得出第三组元 Co、Cr 和 Ti 在 Ni_3Al 中的扩散数据(Minamino 等,1992)。

11.4.1.2 显微组织和力学性能

• p. 687 •

有关 Ni_3Al 和 Ni_3Al 基合金的力学性能,包括蠕变、疲劳、断裂,特别是显微组织和合金元素的影响,已有详细的评述(Stoloff,1989)。下面讨论 Ni_3Al 的最重要的特点,即它的流变应力与温度的反常关系和硼对它的"延化"作用,这些讨论也包括了近期的研究结果。另外一些近期的研究工作对于 Ni_3Al 的蠕变,包括了第一阶段正常蠕变之后的稳态蠕变(Hazzledine 和 Schneibel,1989;Hayashi 等,1991a,b;Hemker 等,1991;Miura 等,1991;Schneibel 和 Hazzledine,1992;Wolfenstine 等,1992;Hemker 和 Nix,1993;Zhang 和 Lin,1993)、超塑性(Yaliev 等,1991;Ochiai 等,1991;Yang 等,1992;以及 MST 的第六卷 Mukherjee 所写的有关章节)、疲劳(Matuszyk 等,1990;Glatzel 和 Feller-Kniepmeier,1991;Gordon 和 Unni,1991;Gieseke 和 Sikka,1992)和断裂(Kawabata 和 Takasugi,1991;Takasugi,1991a;Yoo 和 Fu,1991)等方面的问题也进行了研究。直到最近才对再结晶行为进行更详细地研究(Gottstein 等,1989,1991;Cahn,1991;Inoue 和 Inakazu,1991;Ball 和 Gottstein,1993;Zhou 等,1993;Jena 等,1993)。

流变应力的温度反常关系

许多作者详细研究了 Ni_3Al 的塑性流变,评述了研究的结果,并进行了充分讨论,目前对初步机理也了解得比较清楚(Stoloff 和 Davies,1966;Paidar 等,1981;Liu 和 Stiegler,1984;Pope 和 Ezz,1984;Stoloff,1984;Liu 和 White,1985;Izumi,1989;Suzuki 等,1989;

Liu 等，1990；Yamaguchi 和 Umakoshi，1990；Liu，1993b；Saada 和 Veyssiere，1993b，以及 MST 第 6 卷中 Umakoshi 所写的有关章节）。引人注意的一个特点是流变应力随温度升高而增加，也就是流变应力与温度的反常关系。这种关系示于图 11-21。在室温和 700℃之间流变应力随温度升高而增加，达到一最大值，只有在更高的温度下才发生通常的软化现象。

• p. 688 •

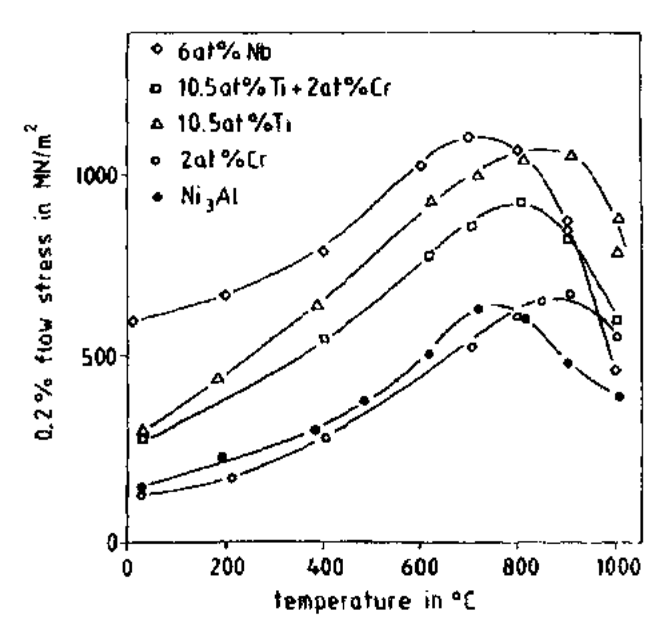


图 11-21　铸态的多晶 Ni_3Al 和加入了各种合金元素的 Ni_3Al 的流变应力随温度变化的关系曲线（Thornton 等，1970）

正如已经讨论过的（Sauthoff，1986），确定 Ni_3Al 塑性变形的超晶格螺位错的能量和可动性的各向异性，导致了流变应力与温度的反常关系。螺位错可以在{111}面和{010}面上分解。从能量上来说在{010}面上分解是有利的，因为在{010}面上偏位错之间的反相畴界能比较低。但是在{010}面上的超位错是不能自由移动的，因为偏位错的中心扩展到了反相畴界面的外边。另一方面具有较高能量的在{111}面上的超位错是可动的，因为扩展的中心限制在滑移面上。

这种可动状态是亚稳定的，因为偏位错在能发生交滑移到{010}面上去之前，必须首先束集为一个单位位错。因此在应力状态下，位错首先在{111}面上产生，低温下滑移也限制在{111}面上。随着温度的升高，由于热激活有可能交滑移到{010}面，交滑移的位错组态就是不可动的了（Kear-Wilsdorf 机制）。不可动位错的作用就像一个障碍物，使合金流变应力增加，并发生快速强化。因此流变应力与温度的反常关系只有在充分的应变下才能观察到，事实上已经发现流变应力出现反常情况的最小应变约为 10^{-5}（Thornton 等，1970）。在出现最大流变应力的温度以上，由于增加了热激活，不可动位错又重新可动了，这就导致了软化。这种机制和反应的细节一直是一个专门的研究课题，而且理论上的说明也越来越完善（Yoo 等，1988；Suzuki 等，1989；Pope，1991；Yoo 和 Fu，1991；Webb 等，1993a；Schoeck，1993；Dimiduk 等，1993；Hirsch，1993；Molenat 等，1993；Saada 和 Veyssiere，1993a，b；Khantha 等，1993a，b）。

从以上讨论可知，Ni_3Al 的流变应力随温度的反常变化是原子间结合力的函数。事实上这种反常变化在各种 $L1_2$ 相中都不同程度的存在，而且这种差别是与 $L1_2$ 结构和另一些可能的结构(特别是 $D0_{19}$ 和 $D0_{22}$)之间的稳定性的差别密切相关的(Mishima 等，1985；Suzuki 等，1989)，在 Ni_3Si 和 Ni_3Ge 中这种反常性甚至比在 Ni_3Al 中更明显，而在 CO_3Ti，Zr_3Al，Fe_3Ga 和 Cu_3Au 中这些反常性较弱。当 Ni_3Ge 中加入 Fe 成为三元 $L1_2$ 结构的 $(Ni,Fe)_3Ge$，直到成为 Fe_3Ge，其流变应力随温度的变化是连续转变的，从 Ni_3Ge 的正温度关系转变到 Fe_3Ge 的负温度关系。同样 Ni_3Al 的流变应力的最大值可以通过加入第三元素合金化而提高，且此最大值是在不同温度处，如图 11-21 中所列举的例子(也可参阅 Lall 等，1979)。应当注意到，在一些具有不同晶体结构的其它相中也有这些流变应力的反常现象，如：FeCo-Zr(B2)，CuZn(B2)，TiAl($L1_0$)，Fe_3Al($D0_3$)，Mg_3Cd($D0_{19}$)，Ni_3V($D0_{22}$)和 Fe_2B(C16)，并且也提出了这些相中出现反常现象的机制(Stoloff 和 Davies，1964；Westbrook，1965；Paufler，1976；Haasen，1983；Stoloff，1984；Kawabata 等，1985)。

Ni_3Al 的流变应力随温度升高而增大的现象可能由于另一些同时发生的强化作用而变得难以辨别。例如，可以通过减小晶粒尺寸，使其低温流变应力增加到高于高温下的初始流变应力，也就是说，这时已分辨不出流变应力的最大值(Schulson，1985)。当 C 溶于 Ni_3Al 中逐渐增加低温流变应力时，产生与上述现象类似的情况(Jung 和 Sauthoff，1989b；Wnnike-Sanders，1993；Wunnike-Sanders 和 Sauthoff，1994)。

· p. 689 ·

延性化

众所周知，只有多晶 Ni_3Al 才是脆性的，它是由晶间断裂而破坏。而单晶 Ni_3Al 具有高延性，因此多晶体的脆性是由于晶界弱化引起的(Liu 与 Stiegler，1984)。同样，已经发现定向凝固的柱状晶粒的 Ni_3Al 也具有延性(Hirano 和 Mawari，1993)。多晶 Ni_3Al 的脆性可以通过加入大量 Co，Cu 和 Pt 等合金元素而降低，这些加入元素都是减少 Ni_3Al 有序化倾向的(Chiba 等，1992)。另一个方法是在含 Al 量不足(<25at%)的 Ni_3Al 中加入微量硼合金化，可以消除多晶 Ni_3Al 的脆性(Aoki 和 Lzumi，1979；Aoki，1990)。含 Al 量为 24at%的多晶 Ni_3Al 经 1000℃，30 分钟再结晶退火，当 B 含量由 0%增加到 0.025wt%，Ni_3Al 的抗拉伸长率由 0 增加到 44%(Liu 等，1985)。B 含量增加到 0.1wt%，得到最大抗拉伸长率，约为 54%。此后随 B 含量增加延性逐渐降低。

B 的这种延性化作用与 Al 含量密切相关(Liu 等，1985；Aoki，1990)。24at%的 Al 含量相当于 Al 在 Ni_3Al 中的极限溶解度，再进一步降低 Al 含量只生成无序的 r-Ni-Al 相(见图 11-20)Al 含量更高时，B 的延性化作用减小，当 Al 含量高于理想化学配比成分(25at%)时，含 B 的多晶 Ni_3Al 与不含 B 的一样脆。这种理想化学配比成分的影响可以通过第三组元合金化而明显改变(Aoki 等，1993)。应当注意，延性提高的同时极限抗拉强度也明显提高，这是由于在塑性变形时迅速应变硬化而引起的(Liu 等，1985)。

B 对 Ni_3Al 延性的影响是引人注目的，这一直是、现在仍然是人们精心试验和理论研究的课题。然而有关 B 的影响的物理原理尚未取得一致的看法，也就是说，对这种延性化效应的机制仍不很了解。这就是最近发表的一批论文讨论的题目，同时还综述了对这个问题的认识现状和有争议的论点(Liu，1991b)。现将有关要点简述如下。

已经发现，在含 Al 不足的 Ni_3Al 中，平衡状态下，B 强烈地偏聚在晶界，Al 也是一样，这就影响了界面的结合强度和特征。这两个元素的偏聚取决于整体的 Al 含量。B 并不偏聚到自由表面。已经提出，B 的这种偏聚增加晶界的粘结强度，从面阻止了沿晶界的开裂。理论上从第一原理的计算结果的确证明了 B 对粘结强度的有益影响。最近用显微镜对变形行为的研究结果表明，在变形时含 B 的晶界能够发出位错减少应力集中，而没有含 B 的晶界，则要靠裂纹沿晶界的形核和扩展来减少应力集中（T. C. Lee 等，1992）。

• p. 690 •

另一些作者提出，B 在晶界的这种偏聚，在晶界产生了无序、从而促进滑移穿过晶界。这一观点得到了一种 Hall-Petch 型分析的支持，这种分析是将流变应力作为晶粒大小的函数。对无序的晶界层的观测指出，在晶界形成 r-Ni-Al 相，这并不是不可能的，因为在贫 Al 的 Ni_3Al 中，Al 含量是接近溶解度极限。在 $L1_2$ 结构的 Cu_3Au 相中发现了其界面处无序层的形成是在有序无序转变之前（Tichelaar 等，1992）。然而在无 B 的 Ni_3Al 中也发现了这种无序层，在许多含 B 的具有延性的 Ni_3Al 中却没有发现（参阅 Liu 等，1993；Sun 和 Lin，1993）。

详细研究 Ni_3Al 中的有序无序转变表明，对于含 Al 量少于 23at%的 Ni_3Al，有序无序转变温度略低于固相线温度（Cahn 等，1987）。这就导致了一个存在有序畴形成的更复杂的有序化过程，这可能对塑性是有利的。而在化学计量成分的 Ni_3Al 中，有序无序转变温度高于液相线温度，有序化可直接发生、没有畴的形成。

B 的这种偏聚影响杂质 O、S、P 的偏聚，这些杂质使一般的合金脆化。然而这些杂质对 Ni_3Al 似乎不太重要，因为具有清洁晶界的高纯 Ni_3Al 和其它一些金属间化合物仍是脆性的。

对于各种不同的意见，并没有确实的试验证明，而且在某些情况下甚至是互相矛盾的（Horton 和 Liu，1990；Liu，1991b）。得到的结论是：金属间化合物的脆性是晶体结构、化学成分和显微组织等的一个很复杂的函数。这种关系看起来比一般合金要更复杂。不可能有一个简单的解释。在任何情况下，延性化是由于原子键合强度和特征的变化而引起的，涉及的这些内容可以通过适当的量子力学计算来弄清楚，也可以用原子参数，如原子价、电负性和原子尺寸等的差别以近似的方法来说明。

此外，还应当考虑如 11.4.1.3 节中将要讨论的各种腐蚀环境的影响。最近的试验结果表明，环境脆性是多晶 Ni_3Al 低温脆性的一个主要原因，用 B 微合金化可以消除这种脆性（George 等，1992，1993a，b；Zhu 等，1993）。这种由于环境而引起的脆性应当随温度的降低而有所减弱，但是实际上并没有观察到这种现象，也就是对延性化效应这个问题至今仍不十分清楚（Lee 和 White，1993）。

11.4.1.3 *环境的影响*

• p. 691 •

反复研究了 Ni_3Al 的氧化行为。对于只要在 1200℃以上能形成稳定的、具有保护作用的 Al_2O_3 氧化膜来说，Ni_3Al 中的 Al 含量是足够的（Pettit，1967；Meier，1989）。在较低的温度下，Ni_3Al 中的 Al 扩散到表面太慢，这就不可避免使表面贫 Al，从而首先生成的 Al_2O_3 被混合的 Ni-Al 氧化膜长满。详细研究了 Ni_3Al 氧化的初始阶段（Bobeth 等，1992）。氧化

反应伴随有空位产生，空位是导致氧化膜下面形成空穴，最后使氧化膜剥落的。加入 Cr (Pan 等，1991)和加入氧活性元素，特别是 Ti、Zr、Hf 和稀土元素(Cathcart，1985；Taniguchi 和 Shibata，1989；Krasovec 等，1992)可以改善氧化膜的粘附性。已经发现，这些 Ni_3Al 基合金的抗氧化性能优于通常的高温合金 800H 和 617(Brill 和 Klöwer，1991)。也发现，在碳化和氯化气氛中，Ni_3Al 基合金的腐蚀行为也有类似的优势，而在硫化气氛中这种优势较小(Natesan，1988；Brill 和 Klöwer，1991)。

除了表面的腐蚀反应外，将 Ni_3Al 暴露在空气或氧气中，其力学性能将受到影响，并且观察到了环境脆性的各种效应。在大约 800℃的高温下，经延化的 Ni_3Al 的延性出现一最小值，这一现象在空气中比在真空中更明显，加 Cr 以后这一作用明显减弱(Liu 和 McKamey，1990；Liu 等，1990；Matuszyk 等，1990；Khan 等，1990)。一直以为这种脆化作用是由于气体氧对裂纹生长的影响所引起的，而较近期的研究结果指出，由于内氧化而形成的沉淀质点可能更与脆化有关(Devan 和 Hippsley，1989；Chuang 和 Pan，1992)。Cr 的有益作用是由于它改善了氧化膜的力学性能(Taniguchi 和 Shibata，1987；Hippsley 等，1990)，尽管对控制塑性的机理还不完全了解(Liu 和 McKamey，1990；Takeyama 和 Liu，1992；Chuang 和 Pan，1992)。

室温下也观察到环境脆性——特别是在潮湿的空气中——其程度取决于 Ni_3Al 的化学成分和杂质含量。结论是，这种脆性是由于生成氢而引起的(Masahashi 等，1988；Liu，1991a；Wan 等，1992a；George 等，1993b，c.)。同样，观察到在含水气氛中有应力腐蚀开裂，这也是由于氢引起的(Stoloff，1989；Ricker 等，1990)。直接研究了氢对脆化的影响，认为是由于晶界粘结强度降低所致(Bond 等，1989；Takasugi，1991b；Wan 等，1992b)。然而，对于氢的脆化效应的物理本质还很不了解。(Izumi，1989；Takasugi，1991a，Liu，1991a，Li 和 Chaki，1993a)。

11.4.1.4 *应用*

B 对 Ni_3Al 延性影响的发现，是在 Ni_3Al 的基础上开发卓越材料的起点，这就形成了一系列与 Ni_3Al 合金密切相关的高温应用的材料(Liu 等，1990)。这些合金——已知的镍铝化合物或现代铝化物——通常含 B<500ppm，Al 低于理想化学计量成分，以便得到室温延性；而加入 Hf，Zr，Ta 和 Mo 的量最高为 5at%，以改善高温强度；加入 Cr 最高为 10at%，以增高在中温下(400℃与 900℃之间)的延性(Liu，等，1990；Sikka，1990；Alexander 和 Sikka，1992)。这些合金可以有第二相，特别是含 Cr 的合金中通常有 5%－15%的无序的富 Ni 相，其量随 Al 含量而变化(Liu 等，1990；Khan 等，1990；Liu 和 Kumar，1993)。

• p. 692 •

Ni_3Al 合金与许多高温合金相比，其短时力学性能较好，也就是说，在高温下其屈服强度高于 IN-713C 合金，在空气中的伸长率是：700℃以下为 25%—40%，1000℃以下为 15%—30%(Liu 等，1990)。在延性最小值的温度(即 500℃)以下，Ni_3Al 合金的抗疲劳性能高于 Ni 基高温合金(Stoloff，1989；Liu 等，1990；Matuszyk 等，1990；Gordon 和 Unni，1991)。Ni_3Al 合金的抗蠕变性能与许多高温合金相当，但不如某些先进的单晶 Ni 基高温合金，后者被用作喷气涡轮发动机的叶片(Liu 等，1990；Khan 等，1990)。

考虑到这些性能，可以认为，Ni_3Al 合金类似于有关的高温合金，而且扩大了高温合金系列。但是它们还不能与先进的航空高温合金竞争，后者是用作飞机引擎的。因此在这些应用领域中 Ni_3Al 合金还不能代替高温合金(Liu 等，1990；Dimiduk 等，1992)。然而 Ni_3Al 合金有可能作为一些要求较低的用途，如气轮机、水轮机、蒸汽轮机、飞机紧固件、汽车部件、工具和硬模，在这些用途中要求材料具有良好的综合性能，这些性能包括强度、抗疲劳、抗冲蚀磨损、抗缝隙腐蚀和抗氧化(Liu 等，1990)。

生产技术和工艺也有发展，即 Ni_3Al 合金可以采用空气感应熔炼，质量合格。如果要求质量更好一些，可以采用真空感应熔炼、真空电弧熔炼或电渣重熔。铸锭重量可达 1500kg。已经铸造出了低气孔或无气孔的元件，气孔的多少取决于界面情况。可以用通常的热锻、等温锻造和热挤压等进行热加工，合金也可以冷加工且得到性能数据是合用的(Sikka，1988，1989，1990；Sanders 等，1991；Alexander 和 Sikka，1992，Haubold 等，1992)。只要仔细操作，大多数 Ni_3Al 合金可以焊接，而且焊接质量很好(Bittence，1987；Chen 和 Chen，1988；Stoloff，1989；Liu 等，1990；Santella，1993；Li 和 Chaki，1993b)。用高速砂轮可进行切割(Sikka，1990)。除了铸锭冶金之外，也已用粉末冶金的方法生产 Ni_3Al 合金(Stoloff，1989；Sampath 等，1991，Liang 和 Lavernia，1991；Withers 等，1991)。

最近一些年来，研究成功的技术已转让到各工业公司，生产加热元件丝材，耐磨部件，柴油机引擎及飞机固装件。可以说 Ni_3Al 合金已走上了商业化的道路(Sikka，1990；Liu 和 Kumar，1993；Liu，1993a)。正在开发的重型柴油机的 Ni_3Al 涡轮增压器叶轮就是一个例子。预计随着性能的进一步改善，高性能、高技术水平的内燃机的动力汽缸部件，即阀门、阀座、活塞环、汽缸内衬和汽缸头等，都将会使用这种合金(Patten，1990)。至今已实现了的 Ni_3Al 合金的唯一用途是制作热压永磁合金的模具，已经投入了市场(Baker 和 George，1992)。显然，Ni_3Al 合金从实验室转变到大规模生产的问题是高温变形程度有限，热加工困难。

• p. 693 •

除了这些针对特殊用途的开发之外，Ni_3Al 合金还被用于金属间化合物为基的复合材料的开发，这些材料中含有硼化物、碳化物、氧化物或碳的难熔质点或纤维(Fuchs，1989；Lee 等，1990；Tortoerlli 等，1990；Alman 和 Stoloff，1991；Kumar，1991；Mckamey 和 Carmichael，1991；Mukherjee 和 Khanra，1991；Brennan 等，1992)。除了力学性能和必须的抗腐蚀性能外，对于长期稳定性而言，所用增强相的化学兼容性是首要的。已经发现，SiC，B_4C 和 TiB_2 与 Ni_3Al 合金反应很大，而 Al_2O_3 或 TiC 在 Ni_3Al 中反应很小(Fuchs，1989；Lee 等，1990；Brennan 等，1992)。应当注意，Ni_3Al 合金不仅用作基体材料，也用作增强相。例如以 Al 合金为基的金属基复合材料(MeTelnick 和 Varin，1991)。

11.4.2 其它 $L1_2$ 相

11.4.2.1 概述

除 Ni_3Al 外，Ni 还可以生成具有 $L1_2$ 结构的另一些金属间化合物相，成分为 Ni_3X，其中 X 或者为一种在周期表中 Al 附近的元素(例如 Ni_3Si，Ni_3Ga，Ni_3Ge)，或者是一种在周期表中 Ni 附近的过渡族元素(例如 Ni_3Fe，Ni_3Mn)；也有另一些过渡元素的类似的例子

(如 Fe_3Ga、Fe_3Ge 或 Co_3Ti)(Villars 和 Calvert,1991)。$L1_2$ 相是金属间化合物中首先研究和研究得最充分的,因为它们中的一些金属间化合物(如 Ni_3Fe 和 Fe_3Mn)与传统的例子(Cu_3Au)一样,在低于熔化温度时就转变为无序固溶体,经研究得出,原子有序化能够影响物理性能和力学性能(Sachs 和 Weerts,1931;Dahl,1936;Vidoz 等,1963)。有序化临界温度低于熔化温度的这些相称之为 Kurnakov 相。

近来,成功地使 Ni_3Al"延化"和其后的材料开发激起了人们对 $L1_2$ 相的极大兴趣。为了更详细了解控制塑性的物理机制,已经做了大量的、细致的研究工作(见 Veyssiere,1992)。特别是 Cu_3Au 和 Ni_3Fe,它们容易进行试验,所以将它们用作详细研究变形的显微组织特征的典型相(Korner,1991;Tichelaar 和 Schapink,1991)。不但在 $L1_2$ 相 Zr_3Al、Ni_3Mn 和 Ni_3Al 中,也在多晶 Cu_3Au 和 Ni_3Fe 中都观察到了不平稳流变(Schulson,1984)。为了研究 $L1_2$ 相中周期性的变形的影响并与单一变形比较,把 Ni_3Ge 作为一个典型相(Pak 等,1986;Inoue 等,1991a)。

为了了解成分变化对力学性能的影响,系统地研究了 $L1_2$ 相,并和 Ni_3Al 进行比较。早就已经知道,多晶 Cu_3Au 和 Ni_3Fe 在室温下是延性的(Dahl,1936;Vidoz 等,1963),而多晶 Ni_3Al 是脆性的,如像前节中讨论的。这种延性上的差别可以归因于有序能的不同,因为作为 Kurnakov 相的 Cu_3Au 和 Ni_3Fe 在低于熔化温度是无序的,然而 Ni_3Al 直到熔点都是有序的。但是还有另外一些 $L1_2$ 相它们直到熔点都是有序的,而它们不呈脆性。可以看出,多晶 $L1_2$ 相的延性与组成元素的一定的原子价差有很大的关系。这可以由各自在周期表中的位置和相隔的距离反映出来,Ni_3Si,Ni_3Ga,Ni_3Ge,Fe_3Ga 和 Ni_3Al 是脆性的,而 Ni_3Fe,Ni_3Mn,Co_3Ti,Cu_3Pd 和 Cu_3Au 是延性的(Takasugi 和 Izumi,1985d)。

• p. 694 •

除了延性之外,流变应力与温度的关系可以随成分改变而发生明显的变化。特别是一些 $L1_2$ 相表现出流变应力与温度之间的一种反常的、正的关系,如同 Ni_3Al 那样,而另一些 $L1_2$ 相又表现为流变应力与温度之间是一种通常的负的关系。如在 11.4.1.2 节中已指出的那些化合物。在 Ni_3Si 和 Ni_3Ge 中,这种反常现象甚至比 Ni_3Al 中更明显,而 Co_3Ti、Zr_3Al、Fe_3Ga 和 Cu_3Au 的这种反常现象较弱。当 Ni_3Ge 中用 Fe 逐渐替代 Ni 最后成为 Fe_3Ge 时,在 $L1_2$ 结构的三元相$(Ni,Fe)_3Ge$ 中,其流变应力与温度的变化关系是连续地由正温度关系变为负温度关系。这种流变应力随温度变化一直是系统研究的课题,而且研究结果表明,这种差别与 $L1_2$ 结构和其它可能的结构、特别是 $D0_{19}$和 $D0_{22}$结构之间的稳定性的差别是密切相关的(Mishima 等,1985;Suzuki 等,1989)。此外,流变应力随温度的反常变化与弹性各向异性有关,对各种 $L1_2$ 相的弹性模量的系统研究已揭示了这种弹性各向异性(Yasuda 等,1991a,b,1992),这为流变应力行为提供了一个理论模式(Yoo 等,1988;Yoo 和 Fu,1991)。

对于 $L1_2$ 相除了在学术方面的兴趣外,由于 Ni_3Al 的"延化"获得成功,$L1_2$ 结构也被认为是最有希望开发的延性金属间化合物材料,因此,$L1_2$ 相成为许多研究工作的课题。有些 $L1_2$ 相令人感兴趣的是用作结构材料,在下一节中将举例简要讨论。另一些不具有 $L1_2$ 结构的相,为了形成 $L1_2$ 结构,可以加入合金元素进一步合金化。例如具有 $L1_2$ 结构的所谓三铝化合物,这是具有正方 $D0_{22}$结构的二元 Al_3Ti 相用过渡族元素 Cr,Mn,Fe,Ni 和 Cu 合金化而得到的,已在 11.3.4 节中讨论。不过这些三铝化合物尚未达到预期的延

性化。通过适当的合金化得到 $L1_2$ 结构的另一个例子是多元相$(Ni,Co,Fe)_3V$,这一工作已经为开发实用材料打下了基础,在下节也要讨论。

11.4.2.2 特别有意义的 $L1_2$ 相

Ni_3Fe

· p. 695 ·

在前一节中已经提到,Ni_3Fe 是一种具有延性的 $L1_2$ 相。在中等温下,它有一个有序——无序转变,已经详细研究了这一转变的能量与动力学问题(Marty 等,1990;Cahn,1992;也参阅 MST 第 5 卷 Inden 和 Pitsch 所写的有关章节)。Ni_3Fe 的力学性能是众所周知的,根据有关强度、位错行为和断裂讨论了力学性能特点(Vidoz 等,1963;Davies,1963b;Takasugi 和 Izumi,1985d,1992;Izumi,1989;Korner,1991;D. G. Morris,1992;Veyssiere,1992)。其弹性常数已经测出(Yasuda 等,1992)。和其它 $L1_2$ 相一样,Ni_3Fe 在室温发生氢脆(Liu 和 Stoloff,1993)。

Ni_3Fe 的重要性是由于它有优良的物理性能,即具有高导磁率,呈铁磁性(Kouvel,1967;Dietrich,1990)。因此 Ni_3Fe 促进了软磁高 Ni 合金的开发,这就是坡莫合金。进一步加入合金元素进行合金化,能改善磁性,例如加 Mo 的坡莫合金,其典型的成分是:80% Ni,4%—5%Mo、余为 Fe;还有 Mu 金属,其典型成分为:77%Ni,5%Cu,2%Cr,余为 Fe(Dietrich,1990)。

Co_3Ti

还有一种有希望的 $L1_2$ 相是 Co_3Ti,它在很宽的温度范围内(包括室温)可以变形,在高温下具有高强度(Takasugi 和 Izumi,1985c;Takasugi 等,1990b)。然而,由于溶解的氢产生脆性的影响,在室温下于空气中有环境脆性的迹象(Takasugi 和 Izumi,1986;Liu 等,1989b;Takasugi 等,1990b;Liu,1991a)。根据强度和延性,详细研究了 Co_3Ti 的变形行为,特别是发现了流变应力随温度变化的反常关系,如同 Ni_3Al 中的情形一样(Takasugi 和 Izumi,1985b;Takasugi 等,1987)。考虑到高温变形,测定了 Co 在 Co_3Ti 中的扩散系数,并研究了由于偏离化学计量成分而产生的结构上的缺陷(Takasugi 和 Izumi,1985a;Nakajima 等,1988,1991)。Co_3Ti 可以用第三组元合金化,并研究了各种元素占据的位置(Liu 等,1986;Takasugi 等,1990a)。这些合金化元素的加入可以改变力学性能,即强度,延性,流变应力的反常变化和防止氢脆的敏感性(Liu 等,1989a;Takasugi 等,1990b;Hasegawa 等,1993a)。

Ni_3Si

Ni_3Si 也是一种有希望的 $L1_2$ 相,其变形行为——包括流变应力随温度的反常变化——都是与 Ni_3Al 相似的。Ni_3Si 可以加 Ti 合金化,形成三元 $L1_2$ 相 $Ni_3(Si,Ti)$,由于它的强度比其它 $L1_2$ 相高得多,它在很宽的温度范围内延性也好,特别是加 B 合金化以后,在较低温度下延性也好;它在热硫酸中有极好的抗腐蚀性,在高温下于空气中有极好的抗氧化性能,以及它可以用各种工艺方法生产出具有良好性能的产品,所以它被考虑用作高温

结构材料或抗腐蚀材料(Takasugi 和 Yoshida,1991b;Baker 等,1993;Ulvensoen 等,1993)。

· p.696 ·

针对合金化行为和合金化对力学性能(包括断裂在内)的影响开展了许多研究工作(Takasugi 等,1991b;Takasugi 和 Yoshida,1991a;Takasugi,1991a;Takasugi 和 Izumi,1992;Khantha 等,1991;T. Zhang 等,1991)。测定了弹性模量(Yasuda 等,1992),详细研究了低温和高温下的位错行为(Yoshida 和 Takasugi,1991a,1992;Takasugi 和 Yoshida,1992,1993)。在 1952 年就报道了屈服应力的反常变化(Lowrie,1952),现在已根据弹性常数和剪切层错能的从头计算对此现象作了解释(Fu 等,1993b)。$Ni_3(Si,Ti)$合金可以超塑性成型(Nieh 和 Oliver,1989;Takasugi 等,1991a,c;Stoner 等 1992),也观察到了环境脆性(Liu 和 Oliver,1991;Takasugi 等,1991d;Takasugi,1991c)。目前已用 Co_3Ti 对 Ni_3Si 进行合金化,以形成具有优良的抗蠕变性能的两相金属间化合物合金(Hasegawa 等,1993b)。最后需要指出,在 Ni-Si 系中还有一个中间相 Ni_5Si_3,它也是脆性的,为单斜结构,在较高温度下仍然稳定。它可能生成相应 Ni-Si 合金的基体——即可能发生脱溶沉淀的富 Ni 的延性固溶体——和韧性的、$L1_2$ 结构的第二相 Ni_3Si(Baker 等,1993;Li 和 Schulson,1993)。

Zr_3Al

Zr_3Al 为 $L1_2$ 结构,由 Zr_2Al 和 Zr 经包析反应生成。由于这种化合物的热中子俘获截面低,已广泛研究用作水冷核反应堆的包覆材料(Schulson,1984;Liu 等,1990;Parameswaran 等,1990)。特别是力学性能也曾是详细研究的课题(Schulson,1984),根据研究结果得出,Zr_3Al 的强度高,流变应力随温度发生反常变化。加工硬化速率超过任何一种无序或有序的 f.c.c. 合金。抛光表面的 Zr_3Al 在室温下伸长率约 30%,然而,缺口敏感性大。低剂量的快中子辐射可消除缺口敏感性,但是若用高剂量辐射时则产生脆性晶体,并向非晶过渡,同时体积明显增大。这些辐射效应妨碍了 Zr_3Al 在核反应堆中的应用(Parameswaran 等,1990)。由于 Zr_3Al 的断面收缩率仅约 30%,限制了它的加工性能,在包析温度以上容易热加工,也就是说,两相 $Zr-Zr_2Al$ 在随后的包析温度以下退火处理产生 Zr_3Al 相,这种材料具有良好的抗氧化性能,易于加工成带材、棒材和管材。

$(Fe,Co,Ni)_3V$

四方 $D0_{22}$结构的 Ni_3V 与复杂六方结构的 Co_3V 两种脆性相用 Fe 合金化,可以生成三元的$(Ni、Fe)_3V$ 和$(Co、Fe)_3V$,以及四元的$(Fe、Ni、Co)_3V$ 相,这些相具有立方 $L1_2$ 结构,而且是延性的,其拉伸伸长率约为 40%或更高(Liu 和 Inouye,1979;Liu,1984;Liu 等,1990)。对于这些合金,$L1_2$ 结构稳定性的判据是每个原子的价电子数少于 7.89,因为较高的价电子数(在 7.89—8.6 之间)是具有六方结构的 Co_3V 和$(Co、Ni)_3V$ 的特征,而四方 Ni_3V 的特点是价电子数为 8.75/原子。也用量子力学第一原理计算的方法研究了这些 $L1_2$ 合金的稳定性(Freeman 等,1992)。

· p.697 ·

$L1_2$ 合金$(Ni,Fe)_3V$,$(Co,Fe)_3V$ 和$(Fe,Co,Ni)_3V$ 在 600℃—1000℃之间的某一临界

温度下发生无序转变，生成无序的f.c.c.合金，无序转变温度随Fe含量而变化。低于临界温度时，有序状态下的再结晶比无序状态下的慢(Cahn，1991)，而扩散似乎不受有序无序转变的更多影响(Mantl等，1984)。这些$L1_2$合金易于制造，因为它们延性好；和Ni_3Al一样，其流变应力随温度是反常的正的变化关系，高于无序化的临界温度，强度明显下降。而且它们有极好的抗蠕变和抗疲劳的性能[后者见 Ashok 等，1983](Liu 和 Inouye，1979；Liu，1984；Liu 等，1990)。它们可以焊接(Bittence，1987)，但是在600℃以上没有足够的抗氧化性能，因为这些合金不含Al。它们易产生环境脆性(Liu，1991a；Nishmura 和 Liu，1991；1992a，b；Liu，1992；Miura 和 Liu，1992)。鉴于它们的力学性能好，可以认为有希望作为结构材料应用，用于一般的发电广，特别是蒸汽涡轮机，同时也可用于核发电厂做结构材料，因为辐射产生的胀大相当小，但延性有些降低(Liu，1984；Liu 等，1990)。

11.4.3 NiAl

11.4.3.1 基本性能

NiAl是一种为人熟知的具有立方B_2结构的金属间化合物(图11-1)，它是最大的金属间化合物系列之一(Baker 和 Munroe，1990)。近年来详细评述了NiAl的物理性能和力学性能(Miracle，1993)。如图11-20的相图中所示，NiAl相有一个均匀的成分范围，含50at%Al的化学计量成分的NiAl在1640℃左右熔化。此熔点高于其组成元素的熔点，这表明Ni与Al之间有很强的结合力，而且NiAl有相当高的相稳定性，其原子有强的有序化趋势。这种解释已为量子力学的从头计算所证明，这是极据Ni-Al的键合是一种混合型的，也就是由共价键作用的金属型和Al原子稍呈正电性的离子型(Fu 和 Yoo，1992b；Lu 等，1992)。

根据这些从头计算，具有化学计量成分的NiAl直到熔点都有很高的有序度(Stochs 等，1992)。偏离化学计量成分就产生结构无序，也就是产生了结构点缺陷，即反结构原子，在化学计量成分的富Ni边，过量的Ni原子在Al的位置上，同时在富Al边则在Ni的亚点阵中有空位。这在理论和实验上都表明是如此(Jacobi 和 Engell，1971a，b；Nakamura 和 Takamura，1982；Koch 和 Koenig，1986；Fu 和 Yoo，1992a；Kogachi 等，1992；S. M. Kim，1992)。由此可见，每个合金原子的价电子数没有超过偏离化学计量成分的临界值，这与电子化合物的Hume-Rothery规则是相符合的(Rusovic 和 Henig，1980)。这些点缺陷彼此相互作用，由此产生局部有序化(Georgopoulos 和 Cohen，1981)。除了结构点缺陷之外，还有热的点缺陷，它也是在Ni的亚点阵中的空位和在Al的亚点阵中的反结构Ni原子，因为空位只能产生在Ni的亚点阵中.而且对于一种固定成分的NiAl来说，任何二个这种空位必须由一个Ni的反结构原子来补偿(Rusovic 和 Henig，1980；Fu 和 Yoo，1992a)。已经从理论上研究了热空位平衡图(Kozubski，1993)。

· p. 698 ·

和一般的Ni基合金相比，NiAl的密度较低，为$5.9g/cm^3$，随Al含量降低密度增加(Rusovic 和 Warlimont，1977；Harmouche 和 Wolfenden，1987)。要指出，对于富Al的NiAl，每一个单位Al含量的密度变化比富Ni的NiAl要大，因为其缺陷结构不同。

反复研究了NiAl的弹性行为，用实验方法测定了多晶和单晶NiAl的弹性模量，它是

成分和温度的函数(Wasilewski,1966;Rusovic 和 Warlimont,1977,1979;Harmouche 和 Wolfenden,1985,1987)。也用量子力学从头计算,从理论上研究了弹性行为,得出的弹性模量与实验值非常一致(Yoo 等,1990;Fu 和 Yoo,1992b;Freeman 等,1992;Yoo 和 Fu,1993)。

化学计量成分的多晶 NiAl 的杨氏模量在室温下约 235GPa(Harmouche 和 Wolfenden,1987)。弹性模量是成分的函数,在杨氏模量稍高于 235GPa 处达到最大值,此处不是化学计量成分,而是在含 Al 约 48at%处,这可能与化学计量成分附近的缺陷特性有关。Rusovic 和 Henig(1980)研究了从高温淬火时产生的过量空位对弹性行为的影响。其弹性模量的各向异性比相应的 A2 结构的无序金属(例如 b.c.c. Fe)要大些,而与 A1 结构的 f.c.c. 的 Cu 或 Ni 相当(Wasilewski,1966)。由于这种各向异性,多晶 NiAl 的弹性常数对织构敏感。富 Ni 的 NiAl 的弹性行为是反常的,特别是其弹性行为随温度发生反常变化,这表明晶格软化,并且和马氏体转变有关(Rusovic 和 Warlimont,1975,1977)。在下一节中将讨论 NiAl 的马氏体转变。

反复研究了 NiAl 中的扩散,由此得到了可靠的资料(Hagel,1967;Hancock 和 McDonnell,1971;Shankar 和 Seigle,1978;Hao 等,1985;Wever,1992)。预计按化学计量成分的 NiAl 的扩散系数最小,因为偏离化学计量成分将产生增强扩散的结构点缺陷,从而引起原子有序度降低。事实上在含 Al 约 49at%的 NiAl 中,Ni 的扩散系数为最小值(Hancock 和 McDonnell,1971;Shankar 和 Seigle,1978),这略低于化学计量成分并且与点缺陷(包括空位和反位置原子)对扩散的影响有关(Wang 和 Akbar,1993)。不能用示踪原子法直接测定 Al 在 NiAl 中的扩散系数,因为不能得到所需要的 Al 同位素。由于有序原子的排布,在 NiAl 中原子移动过程比在无序 b.c.c. 合金中更复杂,尽管对于在 NiAl 中原子跃迁过程尚未详细分析,对 NiAl 中的扩散尚未全部了解,扩散模型也未建立(Bakker,1984;Wever 等,1989;Koiwa,1992;Bakker 等,1992)。只有最近才提出了一个建立在两种机构结合起来的模型,用来描述 B2 相中成分与扩散的关系(Kao 和 Chang,1993)。应当指出,对其它一些金属间化合物的基本扩散过程的了解仍较 NiAl 和其它 B2 相少(Wever,1992)。对多元系的扩散研究很少,有关 NiAl 基合金只有三元相(Ni,Fe)Al 的资料,是从对 Ni-Fe-Al 系的系统研究中得到的(Cheng 和 Dayananda,1979;Dayananda,1992)。最近又研究了 NiAl 中 Cr 对扩散的影响(Hopfe 等,1993)。

· p.699 ·

11.4.3.2 相图和马氏体转变

图 11-20 的 Ni-Al 相图中示出了在高温和低温下 NiAl 和邻近的镍铝化合物的平衡。富 Al 的 NiAl 只在较高温度下才与 Al_3Ni_2 平衡,而最近才发现在较低温度下它与 Al_4Ni_3 相形成平衡(Mukherjee 等,1979;Ellner 等,1989)。其晶体结构与 NiAl 的 B2 结构有关,并含有有序空位。富 Ni 的 NiAl 在高温下只和 Ni_3Al 平衡,在相图中表明了互溶度(Nishimura 和 Liu,1992b;Bremer 等,1988;Fang 和 Schulson,1992)。详细研究了在低温下富 Ni 的 NiAl 与 Ni_5Al_3 的平衡(Robertson 和 Wayman,1984;Khadikar 和 Vedula,1987;Khadikar 等,1993)。此外,观察到了淬火及随后的中温退火后在富 Ni 的 NiAl 中出现一种亚稳的 Ni_2Al 沉淀质点,具有三角晶系或单斜晶系结构(Murthy 和 Goo,1993;Muto 等,1993a,b)。

如果用高温退火随后快冷至低温的方法，可避免过饱和 NiAl 的分解以及 Ni_3Al 和/或 Ni_5Al_3 的沉淀，则富 Ni 的过饱和 NiAl(即含 Ni 高于 60at%的 NiAl)可能发生马氏体转变。马氏体生成温度 Ms 随 Ni 的过饱和度增加而呈线性升高，从含 Ni 60at%时约为 −240℃，至含 Ni 70at%时升到约 1000℃(Au 和 Wayman，1972；Smialek 和 Hehemann，1973；Ochiai 和 Ueno，1988)。马氏体转变产生有序的面心正方的 $L1_0$ 结构，正方 c/a = 0.86，而且有内孪晶亚结构(Chakravorty 和 Wayman，1976a，b)。在某些情况下，也观察到具有 2H 堆垛(一种两层结构)的六方马氏体(Litvinov 等，1974；Martynov 等，1983；Tanner 等，1990)，而且随 Al 含量的变化还可以发现一种具有菱形 7R 堆垛(一种七层结构)的单斜结构(Martynov 等，1983；Tanner 等，1990；Khachaturyan 等，1992；Shimizu 和 Tadaki，1992)。7R 结构是 NiAl 的马氏体转变过程中的中间产物，它是由于引入了周期堆垛层错从 $L1_0$ 结构中衍生出来的。从理论上可以说明，对于从立方 B2 结构到正方 $L1_0$ 结构的马氏体转变，由于生成中间相 7R，其势垒降低(Yegorushkin 等，1985；Stocks 等，1992；Khachaturyan 等，1992；Sluiter 等，1992)。测定了生成的马氏体的弹性模量(Robertson，1990)。

· p. 700 ·

外加应力可诱发富 Ni 的 NiAl 发生马氏体相变，还发现它也呈热弹性和超弹性现象，同时通过孪生和反向孪生发生马氏体变形(Au 和 Wayman，1972；Chakravorty 和 Wayman，1976b；Enami 等，1981；Murakami 等，1992；Kim 和 Wayman，1992)。因而形状记忆效应的全部必要条件都满足了，事实上不论用哪种工艺——铸锭冶金或粉末冶金——制备的 NiAl 合金都产生形状记忆效应，这表明转变特性不取决于制备工艺(Ochiai 等，1987；Kim 和 Wayman，1990)。根据计算机模拟，预计 NiAl 中也可以发生应力诱发马氏体相变，它不是由于 Ni 的过饱和引起的，而是由于受到高应力集中(例如在裂纹尖端)而引起的(D. Kim 等，1991)。

NiAl 可以加入合金元素进一步合金化，生成具有 B2 结构的三元相，这些相也同 $L2_0$ 结构一样，合金化还可获得与 NiAl 平衡的其它的一些相。Fe 和 Co 一样，都能够完全代替 NiAl 中的 Ni 而不影响 B2 结构，如同考虑二元 B2 结构的 FeAl 和 CoAl 一样。相应的 Ni-Fe-Al三元相图——这是有关高温合金的一个重要的相图——表示出了扩展了的 B2 相区，以及相应的与 Ni_3Al、富 Al 相、无序的 b.c.c. Fe 和 f.c.c. Ni[1]的平衡状态(Bradley 和 Taylor，1938；Dannöhl，1942；Bradley，1951；Hao 等，1984)。Ni-Al-Co 系与此类似(Hao 等，1984；Ishida 等，1991a，1993)。对另外一些三元系也进行了评述(Raman 和 Schubert，1965；Kumar，1990)。另一个重要的合金系是 Ni-Al-Ti 系，除了 NiAl 之外它还有几个不同的三元金属间化合物，特别是从 B2 结构衍生的具有 $L2_1$ 结构的 Heusler-型相 Ni_2AlTi(见 11.4.5 节)和具有 C14 结构的六方 Laves 相 $Ti_{46}Ni_{27}Al_{27}$(见 11.8 节)(Raman 和 Schubert，1965；Nash 和 Liang，1985；Lee 和 Nash，1991b；Yang 等，1992b)。在 Ni-Al-Nb(Benjamin 等，1966；Reip，1991；Ochiai 等，1991)以及 Ni-Al-Ta 系(Pak 等，1988)相图中有类似情况。

第三组元合金化对 NiAl 的马氏体转变特别重要，因为第三组元除了影响其它转变特

1) 原文误为 Fe。此处所指的 Ni-Fe-Al 三元相图，即本书图 11-28。——译者注

征之外，还有可能控制马氏体形成温度Ms。Co降低转变温度，减小转变的应变各向异性，同时增加界面的可移动性(Russell 等，1989)。注意到在三元Ni-Al-Co相图中，恒定的Ms温度曲线在二相区内，即只有过饱和的(Ni、Co)Al能发生马氏体转变。最近研究了Ti，V，Nb，Ta，Cr，Mo，W，Fe，Mn，Cu，Si(Kainuma 等，1992a)以及B(Xie 等，1993)对Ms的影响，结果发现用Fe合金化的情况与Ni-Al-Co类似，而用Mn合金化则扩大了Ni-Al-Mn三元相图中的B2相区，使恒定Ms温度曲线移到B2相区内。这就是说，(Ni、Mn)Al相的马氏体转变不需要过饱和度(Kainuma 等，1992b，c)。

• p. 701 •

11.4.3.3 显微组织与力学性能

图11-22是多晶NiAl的流变应力随温度和成分的变化曲线。这些曲线表明，在低温下强度高，随温度升高强度降低，这是一种正常的强度温度关系。在中等温度(约为熔点的二分之一，对于NiAl约为600℃)下强度急剧降低。在高温下进一步软化，强度很低。可以看出，成分变化也导致强度变化，若以熔点的一半作为区分低温与高温的转折点，对于不同的合金，这种低温与高温对合金强度的影响是不同的(Sauthoff，1990b)。

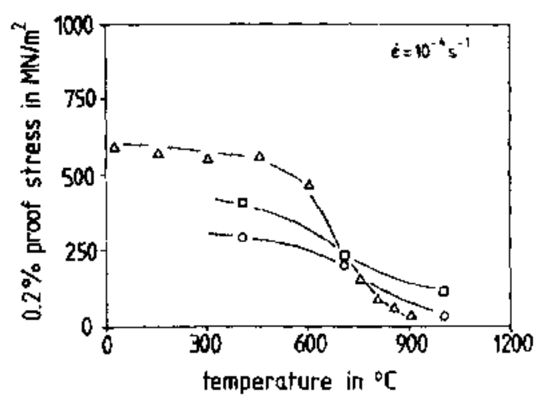


图11-22　二元和三元NiAl相(化学计量成分的NiAl ○，化学计量成分的$(Ni_{0.8}Fe_{0.2})Al$ □，偏离化学计量成分$(Ni_{1.0}Fe_{0.2})Al_{0.8}$△)的流变应力与温度的关系曲线(压缩应变速率为$10^{-4}s^{-1}$，变形0.2%的试验应力。)(Rudy 和 Sauthoff，1985；Rudy，1986)

在高温下的软化与热激活的蠕变过程(这是下一节讨论的内容)有关。偏离化学计量成分产生结构缺陷，这些缺陷增强了扩散并导致高温软化，然而在低温下这些缺陷是固定不动的，它们成为变形的障碍物起了强化作用。详细研究了在低温和高温下NiAl偏离化学计量成分所产生的这些不同的影响(Vandervoort 等，1996)。

用第三组元(例如Fe)来合金化NiAl，在图11-22中整个温度范围内都产生固溶强化。Rudy 和 Sauthoff(1985)以及 Rudy(1986)指出，这些影响取决于温度和应变速率。也研究了其它各种溶质对高温强度的影响(Vedula 等，1985；Nathal，1992；Cotton 等，1993b)。除了成分外，发现制造工艺也是一个控制强度的因素，这就突出了显微组织对于强化的重要作用。用过量溶质合金化并使之沉淀析出第二相质点可以得到最高的强度，在11.4.3.4节和11.4.3.6节中将讨论含有第二相的NiAl合金。

NiAl的塑性变形主要是通过全位错在一个〈100〉滑移方向上的移动而产生的，这个滑移方向是B2结构中最短的晶格矢量。优先的滑移面则是{011}，也可能在{001}面滑移(Ball 和 Smallman，1966；Strutt 和 Dodd，1970；Baker 和 Munroe，1990；Darolia 等，1992b；Y. Zhang 等，1993)。最近研究了单晶滑移与晶体位向、变形模式、变形温度的关系的一些细节(Takasugi 等，1993b，c)。由于NiAl的有序能高(见11.4.3.1节)，预计位错的产生和移动都困难，即预计是高强度低延性。在更基本的意义上说，预计高强度和低延性是由于

原子键合强度和特征所引起的。然而对于 NiAl 来说,键合的方向性和离子性与力学性能之间并不是一个简单的关系。在这方面还需要做更多的研究工作(Schultz 和 Davenport,1992)。

· p. 702 ·

由现有的滑移系得出的结论是,NiAl 的强度和延性具有很高的各向异性,有一个"硬的"〈100〉方向和"软的"〈110〉与〈111〉方向(Darolia 等,1992b,Glatzel 等,1993b,Takasugi 等,1993a)。"硬"取向的 NiAl,在脆性延性转变温度(BDTT)以下,实际上没有延性——尽管有局部的塑性变形(Vehoff,1992)。脆延转变温度大约为 350℃,相当于 $0.33T_m$(T_m=熔点),它与变形速率有关。具有"软"取向的 NiAl 在低于 BDTT 时,其延性最大可以到 2.5%,此 BDTT 大约为 200℃,相当于 $0.25T_m$(Lahrman 等,1991)。有人提出 NiAl 在低温下延性低是由于扩展位错中心的位错活动能力低所引起的(Farkas 等,1991;Mills 等,1993;Kitano 和 Pollock,1993)。最近的研究表明,可动位错的足够密度是重要,因为取消任何退火处理都可提高断裂韧性(Hack 等,1992)。在 BDTT,由于热激活延性随温度升高而急剧增加,但对此尚未详细了解(Darolia 等,1992b)。

如同强度和延性一样,断裂韧性也对取向和温度都很敏感,近年来对此作了详细研究(Reuss 和 Vehoff,1990,1992;Vehoff,1992;KM. Chang 等,1991,1992;Darolia 等,1993)。与低延性相对应,在较低温度下 NiAl 的断裂韧性也低。而且它在软的〈110〉取向比硬的〈100〉取向更低,这被假设是在{110}面优先解理所引起的。但是要详细说明断裂过程比较复杂,目前尚不十分了解(Schneibel 等,1993a)。在 200℃以上,断裂韧性大体上是增加的,它不随晶体取向而变,这与 BDTT 下的延性变化情形相反。对 NiAl 单晶中裂纹尖端的应力和变形范围已有详细分析(Saeedvafa 和 Rice,1992)。

多晶 NiAl 通常是脆性的,实际上没有延性(Baker 和 Munroe,1990;Reuss 和 Vehoff,1922)。裂纹以不稳定的方式扩展,抗断裂性对加载速度不敏感(Schneibel 等,1993b)。只有用极为精确的工艺制出的高纯 NiAl,其成分恰好是化学计量成分,在室温下它的伸长率才可达 2.5%。而用同样方法制得的偏离化学计量成分的 NiAl 是脆性的(Hahn 和 Vedula,1989;Baker 等,1991)。显然,偏离化学计量成分的 NiAl 中的结构缺陷降低了延性。在任何情况下,都可以通过减小晶粒尺寸的办法,使脆性延性转变温度明显降低(Schulson,1985;Nagpal 和 Baker,1990b;Chan,1990;Cheng,1992)。晶粒尺寸减小的极限是纳米晶,现已成功地制备出晶粒尺寸约 10nm 的 NiAl(Haubold 等,1992)。Haff 和 Schulson 研究了 NiAl 的再结晶行为(1982)。除了晶粒尺寸的影响外,也可以通过导入附加的位错源的办法减小脆性。在 NiAl 表面有氧化层或合金中有第二相质点的情况下,观察到了这种作用。上述情况下位错是从相应的相界传播出来(Prakash 和 Pool,1981;J. T. Kim 等,1991;Gibala 等,1993)。在另一些情况下,添加一个静水压力能观察到较高的延性和韧性(Margevicius 等,1993a,b,;Pawelski 等,1994)。

· p. 703 ·

多晶 NiAl 脆性的原因之一是滑移系的数目不足,因为只有三个〈100〉滑移矢量的独立滑移系,但根据 Von Mises 规则,对于一般的均匀变形至少需要五个独立的滑移系(Von Mises,1928;Baker 和 Munroe,1990;Darolia 等,1992b)。除〈100〉外,在特殊情况下,还观察到其它滑移矢量,即〈110〉和〈111〉(Field 等,1991a;Kim 和 Gibala,1991;Miracle,

1991;Veyssiere 和 Noebe,1992;Dollar 等,1992)。相当于 b.c.c. 合金中一般滑移方向的〈111〉位错,是 B2 结构中的一个超晶格位错,它包含两个超偏位错中间夹一个反相畴界(APB)。最近用直接观察和计算机模拟,详细研究了各种类型的位错,特别是位错中心,并讨论了位错运动的影响(Mills 和 Miracle,1993;Parthasarathy 等,1993;Mei 和 Cooper,1993)。有这些附加的滑移系,可以满足 Von Mises 规则,预计可提高延性。

实验中发现,用 Cr 使 NiAl 合金化,降低了反向畴界能,实际上增加了〈111〉滑移的倾向(Field 等,1991b),同时产生了强的固溶强化效果(Cotton 等,1993a),对上述实验条件和机理尚在讨论之中(Cotton 等,1993a,c)。已发现只有在压缩条件下 NiAl-Cr 合金的延性才得到改善(Kowalski 和 Frommeyer,1992),而抗拉延性实际上降低,脆性延性转变温度升高(Field 等,1991b;Cotton 等,1993a)。显然,Von Mises 规则并不是一个充分的判据,在脆性物质中,由于破断强度低于屈服强度所以材料破断。促进〈111〉滑移的其它一些元素是 Mn、V、Ti 和 Zr(George 等,1991a;Field 等,1991b)。用 Fe 代替 Ni,从〈100〉滑移连续转变为〈111〉滑移(Patrick 等,1991)。量子力学和从头计算表明,在 NiAl 中由于加入 Cr,Mn 或 V,实际上降低了 ABP 能(Hong 和 Freeman,1989)。

多晶 NiAl 脆性的另一个原因可能是晶界弱化。已经发现,用少量 B 合金化(这对 Ni_3Al 是有益的,而在 NiAl 中 B 偏聚于晶界)改变了 NiAl 的断裂方式,由晶界断裂变为穿晶断裂(George 等,1991a;Xie 等,1993),然而并未改善延性和断裂韧性,B 加入较多甚至降低延性,这可能是增加了屈服强度以至超过断裂强度,以及产生了硼化物沉淀的缘故(Wu 和 Sass,1993a,b;Jayaram 和 Miller,1993;Schneibel 等,1993b)。在偏离化学计量成分的富 Ni 的 NiAl 中,观察到了加 B 的硬化效果,这是由于 B 的溶解度变化所引起的(Tan 等,1993)。C 和 Be 不能在晶界偏聚,也不改变断裂方式。但 Be 稍微改善 NiAl 的延性,其原因尚不了解。

· p. 704 ·

已经知道,用 Fe 合金化可以改善 NiAl 的延性(Baker 和 Munroe,1990)。事实上用少量元素合金化(约 0.1at%的 Mo,Ga 或 Fe)使具有"软"取向的单晶 NiAl 在室温下抗拉延性有相当大的提高(Darolia 等,1992a)。加入 0.1at%Fe,延性可达 6%;而不含 Fe 的延性为 1%;含 0.5at%或更多的 Fe,延性仅 2%。对此原因不详(Noebe 和 Behbehani,1992)。

11.4.3.4 蠕变

金属和其它材料的高温变形受到各种变形机制的控制,这取决于温度和变形速度,对于各种材料有所谓的变形图来说明(Frost 与 Ashby,1982)。比较具有各种不同晶体结构和原子键合类型的材料,它们的变形图表明,当温度高于三分之一熔化温度时,变形行为受蠕变过程控制。这不仅是在 $10^{-7}s^{-1}$ 这样的低变形速率,甚至更低的变形速率(这种低变形速率是典型的蠕变试验时所采用的)下如此,而且对于 $10^{-3}s^{-1}$ 这样比较高的变形速率下也是如此(这种较高的变形速率是在测定流变应力的短时试验时所采用的),而且可以设想金属间化合物中也是这种情形(Sauthoff,1990b)。因此任何有关高温变形行为的讨论都应当针对强度控制的蠕变机制。

过去曾反复研究和讨论了 NiAl 的蠕变行为(Stoloff 和 Davies,1966;Vandervoort 等,1966;Strutt 和 Dodd,1970;Strutt 和 Kear,1985;Yaney 和 Nix,1988)。此外,也系统地研

究了 NiAl 和 NiAl 基合金的蠕变行为，其结果发表在各种总结报告中(Jung 等，1987；Sauthoff，1990b，1991a，b，1992)。对蠕变的进一步研究是针对 NiAl 单晶的(Forbes 等，1993；Glatzel 等，1993b；Forbes 和 Nix，1993)。在下面的各小节中将评述 NiAl 蠕变行为的主要特点，概述了结构和成分变化的影响，并考虑了单相材料和含有 B2 相以外的其它金属化合物相的合金。在此更进一步详细讨论 NiAl 的蠕变行为，因为已经了解的速度控制机制的条件也适用于其它的金属间化合物，因此 NiAl 的情况可以作为其它金属间化合物合金系列的一个特殊例子。

单相 B2 合金的蠕变抗力

详细研究了三元 B2 相(Ni、Fe)Al 的蠕变行为与应力、温度、成分及晶粒大小的函数关系(Rudy 和 Sauthoff，1985；Rudy，1986；Jung 等，1987)。在 $0.6T_m$(T_m=熔点)甚至更高的温度下，变形速度在 $10^{-8}s^{-1}-10^{-6}s^{-1}$ 之间时，第二阶段蠕变表现为幂函数规律，即观察到的第二阶段蠕变速率可以用大家熟悉的位错蠕变的 Dorn 方程来描述[Eq(11-2)](Mukherjee 等，1969)。

· p. 705 ·

一般的无序合金的位错蠕变是由于位错的滑移和攀移产生的。假如攀移是一个很缓慢的步骤，如在纯金属中，则蠕变速率受位错攀移控制，这就导致了一种轮廓分明的亚晶粒结构，同时它的应力指数为 4 或者 5。这是第 I 类合金的特点，此外位错的粘滞滑移是受变形速率控制的，它导致位错缠结而没亚晶粒形成，应力指数为 3，这是属第 I 类合金的特点(Sherby 和 Burke，1967；Nix 和 Ilschner，1979)。

(Ni、Fe)Al 的第二阶段蠕变行为有类似特点。在富 Ni 相和二元 NiAl 中，经蠕变后发现有轮廓清楚的亚结构。亚晶的大小约为 10μm，亚晶中的位错密度约为 $10^{11}m^{-2}$。在富 Ni 相中还发现与此一致的是应力指数在 4—4.5 之间，也就是说，这些相具有第 I 类合金的特点，蠕变是受位错攀移控制。

然而，在富 Fe 相和 FeAl 中，即使长时间蠕变以后，也没有观察到亚晶形成，位错密度仍较高，约为 $10^{14}m^{-2}$，应力指数在 3—3.6 之间。这表示是第 I 类合金的行为，蠕变受位错的粘滞滑移控制。在这两种情况下，只观察到了未分解的⟨100⟩位错。显然，只有在富 Ni 相中才具备足够的生成亚晶粒所需的驱动力和原子活动性。对于 NiAl，它的位错能量、线张力以及衍生组态都从理论上计算出来，而且和蠕变后观察到的位错组态相符合(Glatzel 等，1993a)。

这些发现表明，上述金属间化合物合金的位错蠕变和一般的无序 Ni 基或 Fe 基合金一样都是受同样的机构控制，甚至位错密度也和一般无序合金一致(Rudy，1986；Sauthoff，1991a)。这种一致性是意想不到的，因为由于其晶体的对称性不同，滑移系的类型和数目以及元素的原子扩散过程都是很不相同的。

除了位错蠕变以外，在(Ni，Fe)Al 中还观察到了晶界滑移。当然，这一过程不是独立的变形机制，因为晶粒移动导致在晶界接合处的应力集中，并且必通过晶内的变形来调节，即通过在相关应力-温度范围内晶粒的位错蠕变来调节。对于这种两个相互配合的变形过程，其总的蠕变速率是受一个较缓慢的过程所控制，这个缓慢过程就是对尺寸不太小的晶粒的位错蠕变。随着晶粒尺寸的减小，晶界滑动的作用增大，由此使得总的蠕变抗力

减小，如同在无序合金中的结果一样(Frost 和 Ashby，1982)，对于(Ni、Fe)Al 也是如此(Rudy，1986；Sauthoff，1990b)。近来更详细研究了在二元 NiAl 中晶界滑动对蠕变的贡献(Raj 和 Farmer，1993)。

在较低的应力(产生第二阶段蠕变，蠕变速率低于 $10^{-8}s^{-1}$)下，观察到的应力应变速率关系偏离了幂函数规律，即视在应力指数小于 3，且随应力降低而减小。这种偏离表明了扩散蠕变的作用，扩散蠕变与应力成线性函数关系

$$\dot{\varepsilon}_{diff} = A_{diff}\frac{\Omega D}{kTd^2}\sigma \tag{11-3}$$

• p. 706 •

式中 A_{diff}是无量纲因子(通常 $A_{diff}=14$)。Ω 是原子体积。D 是考虑了通过晶粒(Nabarro-Herring 蠕变)和沿晶界(Coble 蠕变)二种扩散的有效扩散系数。d 是有效扩散长度，通常是用晶粒尺寸做近似值(Frost 和 Ashby，1982)。位错蠕变和扩散蠕变是独立的蠕变过程。它们在晶粒内起类似的作用，总的蠕变速率是由质点传输速度的总和给定。由于位错蠕变与应力有很密切的关系[方程(11-2)]，随着应力减小，扩散蠕变的作用更显著。

由观察到的(Ni、Fe)Al 和其它相的蠕变行为(Polvani 等，1976；Nicholls 和 Rawlings，1977；Ashby 等，1978；Hirsch，1985；Schneibel 等，1986；Kampe 等，1991；Hayes，1991；Hayashi 等，1991a；Miura 等，1991；Rowe 等，1991；Takahashi 和 Oikawa，1991；Nathal，1992；Nabarro 和 de Villiers-Filmer，1993)，可以作出结论，金属间化合物相的蠕变受相同的蠕变机制控制，而且可以用普通无序合金蠕变的同样的方程式来描述，虽然金属间化合物晶体结构的对称性比无序合金简单晶体结构的对称性更少。晶体对称性低使之产生特殊的位错形式和较高的位错能(包括特别超晶格位错)，而且滑移系数目减少。然而位错蠕变是受不可逆位错运动控制的，即位错运动伴随着局部扩散流，后者是控制速率的。因此对于总的宏观蠕变速率来说，特殊位错机制并不是主要的，这也说明金属合金与金属间化合物合金的蠕变行为是类似的。

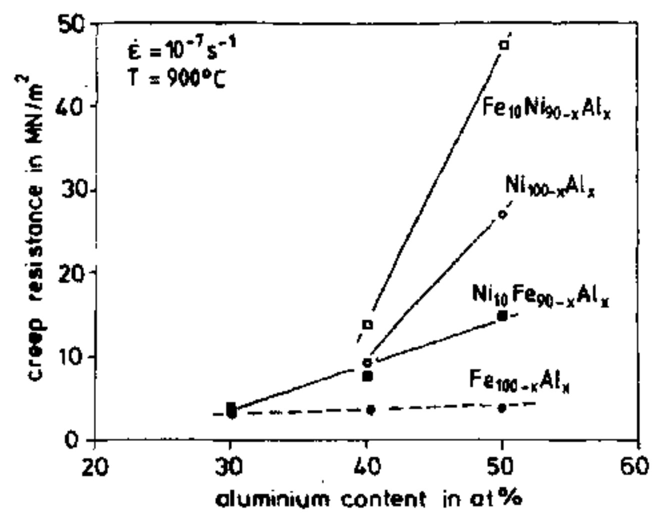


图 11-23　B2 结构的二元和三元铝化物在 900℃的抗蠕变性能(压缩应变速率为 $10^{-7}s^{-1}$)与 Al 含量的关系曲线(Rudy，1986；Rudy 和 Sauthoff，1986)

• p. 707 •

图 11-23 表示成分变化的影响，即偏离化学计量成分以及 Ni：Fe 之比变化对(Ni、Fe)Al 抗蠕变性能的影响。可以看出，随 Al 含量减少，即对化学计量成分偏离增大，合金的抗蠕变性能降低。正如前一节中已经注意到的，偏离化学计量成分会产生组成上的无序，即产生的点缺陷增大了扩散系数，因此蠕变速率也增加。然而在低温下，这些点缺陷变为固定的，且阻碍位错运动，也就是提高了合金的低温强度。在中温下，这两种作用相互平衡，偏离化学计量成分不影响蠕变抗力，如同在 NiAl 中所发现的一样(Vandervoort 等，1966)。在图 11-23 中表明，随 Al 含量降低，富 Ni 相的蠕变抗力对偏离化学计量成分很敏感，而富 Fe 相则不明显，也就是说，当试验温度为 900℃时，富 Ni 相表现出高温行为，富 Fe 相则表现为中温行为。产生这种现象是意料不到的，因为一般这种热激活效应可用熔化温度来粗略估计的，而 NiAl 的熔点比 FeAl 要高。关于在中温下观察到的(Ni、Fe)Al 的行为的原因仍在研究之中。

在图 11-23 中，除了表示偏离化学计量成分的影响外，还表明对于 B2 结构的三元相(Ni,Fe)Al 的蠕变抗力和 Ni：Al 之比关系极大。可以证明(Ni、Fe)Al 的这种蠕变抗力和成分的依从关系是由扩散系数与成分的依从关系引起的，这可以用 Cheng 和 Dayananda(1979)以及 Moyer 和 Dayananda(1976)的数据来估算(见 Rudy，1986；Rudy 和 Sauthoff，1986)。(Ni,Fe)Al 的蠕变抗力的极大值与其扩散系数的极小值直接相关。应当指出，根据扩散系数来分析蠕变数据还有问题，因为除了数据不足外，方程(11-2)和(11-3)中的扩散系数是由特定蠕变过程所决定的有效扩散系数，该蠕变过程确定局部扩散流的相互作用，即所需的有效扩散系数并不是从扩散实验测得的那个扩散系数。对于二元固溶体来说，有效扩散系数的表达式对各种蠕变机制都是适用的(Chin 等，1977；Fuentes-Samaniego 和 Nix，1981；Dominguez-Rodriguez 和 Castaing，1993)，然而对于多元相来说，有效扩散系数的表达式只对扩散蠕变适用(Herring，1950)。对此还需要做更多的理论和实验工作。

• p. 708 •

图 11-24 表示观察到的各种二元和三元 B2 相的抗蠕变性能与相对应的扩散系数之间的关系，这些结果是来自有关文献或在有关文献中的数据的基础上计算出来的(Rudy，1986；Rudy 和 Sauthoff，1986；Sauthoff，1991a)。可以看出，尽管在如何确定有效扩散系数方面还存在一些问题，蠕变抗力和扩散系数之间仍然表现出规则的线性关系，而且与方程(11-2)相符合，现在的问题是在这种情况下，为什么 B2 相的扩散系数随成分而变化。和其它性能一样，扩散系数也与晶体性能有关，即随原子的键合强度和特性而变化。事实上扩散激活能随相生成的总焓增加而增加，如图 11-7 所示。问题是这样一种关系是否能够确立，至少对于一组密切相关的相能确立，为了预计加入合金元素对扩散系数的影响，可以使用这种方法，为此必须更详细地研究扩散系数与键合特性及强

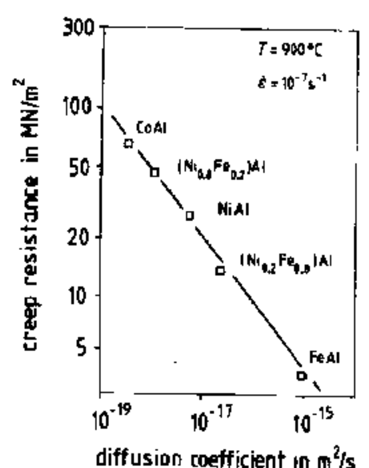


图 11-24 具有 B2 结构的按化学计量成分的二元和三元铝化物，在 900℃的蠕变抗力与扩散系数的关系。数据取自已发表的文献或由文献中的数据计算出来的(Rudy，1986；Jung 等，1987；Sauthoff，1991a；Shankar 和 Seigle，1978；Akuezue 和 Whittle，1983；Cheng 和 Dayananda，1979；Moyer 和 Dayananda，1976)

度的关系。这方面还要做更多的理论和实验工作。

通过讨论成分与抗蠕变性能的关系，可以得出结论：有效扩散系数对于控制蠕变抗力是首要的(Sauthoff，1993b)。当然，这并不意味着方程(11-2)中的其它参数可以忽略。由B2结构的(Ni、Fe)Al的蠕变与温度的关系就证明了这一点，早些时候已讨论过这个问题(Sauthoff，1991a)。就方程(11-2)和(11-3)而言，预计蠕变的视在激活能与扩散的视在激活能是相对应的，因为其它参数对温度不很敏感，而且事实上在一般的无序合金中已反复证明了这一点。然而，在B2结构的(Ni、Fe)Al中，只是在900℃以下蠕变的视在激活能才与扩散的视在激活能相对应，而在较高的温度下蠕变的视在激活能要高些。文献中也报道了在其它情况下蠕变激活能高于扩散激活能(Vandervoort等，1966；Stoloff，1984；Whittenberger，1986)。这表明与通常的无序合金相反，方程(11-2)中取决于显微组织的参数A也可以显示出与温度有很大的关系，因为切变模量G，受温度的影响很小(Harmouche和Wolfenden，1987)。

在方程(11-2)中，蠕变的第二个重要的材料参数是切变模量。弹性模量可以用量子力学的从头计算方法计算(参阅Fu和Yoo，1992a)，因此对于弹性行为与键合特征和强度之间的关系有一些物理学方面了解。然而实验和理论的数据都不足，而且关于成分和结构变化对弹性模量的影响也知之甚少。图11-6列出了一些杨氏模量的数据，例如图中列举了一些B2相的杨氏模量，并与一些C15的Laves相作了比较。Laves相将在11.8节中讨论。显然，对于Laves相而言，其弹性模量只与总形成焓之间有关。这种关系在B2相中很少看到，这可能是由于实验的误差以及B2相的弹性行为比较复杂的原故。又要提出的问题是，形成焓与弹性模量之间的这些关系是否能够确定，或者说至少对于一组密切相关的相能否确定，以及这些关系是否可用于预测加入合金元素对弹性行为的影响。

· p. 709 ·

总之，得出的结论是：金属化合物相的蠕变行为可以用一般无序合金的蠕变行为来描述，后者是由常见的唯象结构方程给出的，事实上把变形图作为现有数据的函数，已经计算出了变形图(Jung等，1987)。然而对于控制蠕变行为的物理机构仅有局部的了解，在这方面还要做更多的工作。

考虑到作为高温结构材料应用，为了将工作温度尽可能提高，所选择相的蠕变抗力应尽可能的高。由方程(11-2)和(11-3)看出，为了提高蠕变抗力，材料的决定性参数是扩散系数D和切变模量G。这两个参数是由原子结合能决定的，它与相的宏观生成焓有关(Engell等，1991)，后者与熔化温度有关，事实上参数D、G是和熔点有关的(Frost和Ashby，1982)。这就表明，为了提高高温强度，原则上应当采用较高熔点的合金。然而不能指望这个规律是绝对正确的，因为上述关系的影响因素复杂，它取决于许多参数。例如NiAl和CoAl相，它们具有同样的晶体结构、相近的熔点，但其蠕变抗力却不相同(图11-24)。

扩散对晶体结构很敏感(Wever等，1989)，可以直观地推测出，对称性较低的晶体它可以有较低的扩散系数，从而得到较高的蠕变抗力。在B2晶格中原子的有序化结果形成了具有四个亚点阵的$L2_1$结构，这就是Heusler型的相Ni_2TiAl和Co_2TiAl。事实上根据Sauthoff的数据(1989)，Co_2TiAl的流变应力比$(Co_{0.8}Fe_{0.2})Al$更高，而且Ni_2TiAl比NiAl的抗蠕变性能更好(Strutt和Polvani，1973)。除了晶体的对称性以外，还应当考虑原子的堆垛方式。众所周知，在密堆f.c.c.晶格中Fe的自扩散系数比在致密度更小的b.c.c.结

构中低两个数量级(Fridberg 等,1969)。B2 结构是从 b.c.c. 晶格中的有序化而产生的,在 f.c.c. 晶格中的有序化将产生例如 Ni_3Al 的 $L1_2$ 结构或者是与 C 生成 Fe_3AlC 的 $L'1_2$ 结构(Jung 和 Sauthoff,1989b),而且在 $L1_2$ 晶格中有序化将产生 Al_3Nb 的 $D0_{22}$ 结构,如图 11-1 所示。

· p.710 ·

图 11-25 是所有这些结构的金属间化合物的蠕变数据。可以看出,晶体结构的对称性以及原子堆垛方式的不同,引起蠕变抗力产生相当明显的差别。也可以看出,在 B2 结构中亚点阵的占有率不同蠕变抗力也不同,这种变化如同不同晶体结构中的变化一样大,这也就是说,为了提高高温强度,应当考虑两者的作用。

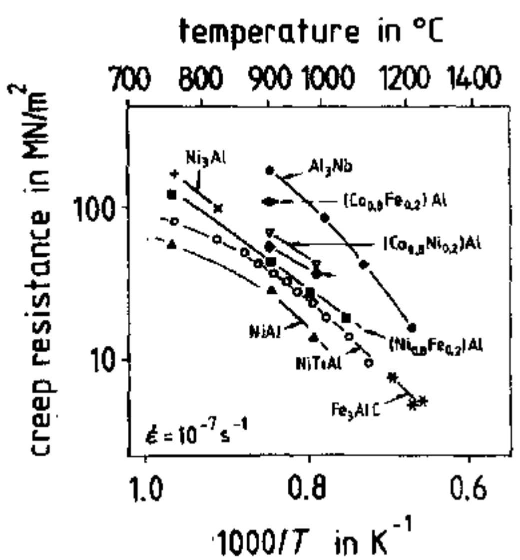


图 11-25 各种单相金属间化合物合金的蠕变抗力与温度的关系(压缩试验,第二阶段应变速率为 $10^{-7}s^{-1}$)。合金包括:NiAl、CoAl 及具有 B2 结构的有关合金(Jung 等,1987;Sauthoff,1989),具有 $L2_1$ 结构的 Ni_2TiAl(Strutt 和 Polvani,1973),具有 $L1_2$ 结构的两个 Ni_3Al 的衍生相,即一个新的铝化物(+)(Schneibel 等,1986)和一个 Ni_3Al-Fe(×)(Nicholls 和 Rawlings,1977),具有 $L'1_2$ 结构的 Fe_3AlC(Jung 和 Sauthoff,1989b),具有 $D0_{22}$ 结构的 Al_3Nb(Sauthoff,1990a,b;Reip,1991)

多相 NiAl 基金属间化合物合金的蠕变抗力

对于常规合金,为了提高蠕变抗力,通常采用沉淀析出质点强化。研究了以 B2 结构的 NiAl 为基有 α-Fe 质点的 NiAl-Fe 合金的沉淀强化作用(Jung 和 Sauthoff,1989a)。结果发现,α-Fe 质点的作用和以 α-Fe 为基的 Fe-NiAl 合金中 B2 结构的 NiAl 质点的作用十分相似,Jung 和 Sauthoff(1987)以及 Jung(1986)对此进行了研究。在这两种情况下,由于位错与质点之间发生了相互作用,质点成为位错的障碍物。在 NiAl-Fe 合金中的确观察到了质点与位错分离之前的固定了的位错。这些障碍可通过攀移越过,于是得到一个应力阈值 σ_{th},同时蠕变抗力按下式增加

$$\dot{\varepsilon} = A\frac{DGb}{kT}\left(\frac{\sigma - \sigma_{th}}{G}\right)^n \tag{11-4}$$

此应力阈值与 Orowan 应力成正比,如同各种攀移过程的理论所指出的那样(Arzt 和 Rösler,1988),因此 σ_{th} 也与对应的质点的距离成比例,这与实验结果是一致的(Jung 和 Sauthoff,1987,1989a)。观察到的第二阶段位错蠕变可以用方程(11-4)描述,并可以在实验数据的基础上计算变形图(Jung 和 Sauthoff,1989a)。

在第二相为颗粒状的合金中,基体是连续分布的,第二相是不连续分布的。而第二相是非颗粒状的合金,各个相都呈连续分布,例如层状复合材料和纤维复合材料。已经详细研究了层状显微组织的 NiAl-Fe 合金中相的分布对蠕变行为的影响(Klöwer,1989;Klöwer 和 Sauthoff,1991,1992)。为此选择了 Ni-40at%Fe-18at%Al 合金,用定向凝固法生产,获得相同体积分数的 B2 结构 NiAl 和无序 f.c.c. 相 r-Fe-Ni 的层状组织。结果发现,

只要层间距离大于某一临界距离，根据混合物规则，这种层状组织的蠕变抗力与组成相的蠕变抗力有关，此临界距离和位错自由程是一个数量级。如果层间距小于这个临界值，则层间的界面将产生一个附加的强化作用。这种强化效果可以用方程(11-4)中的应力阈值来描述，此应力阈值又与对应的层间距离成比例。

在具有不规则分布的六方C14 Laves相的其它NiAl基金属间化合物合金中也观察到了类似的作用(Machon，1992；Sauthoff，1993a)，同时Sauthoff还对此进行了讨论(Sauthoff，1991b)。在那些具有粗大第二相的合金中，观察到的第二阶段的蠕变速率一级近似地遵循混合物规则，附加强化作用只在含有细小第二相的合金中看到。由此可以得出结论，第二相是颗粒状和非颗粒状的金属间化合物合金都按类似的方式蠕变，并且可以按通常的多元合金同样的结构方程描述。

· p. 711 ·

然而上述讨论只涉及到第二阶段蠕变，对于发生在第二阶段蠕变之前的瞬时蠕变(第一阶段蠕变)的情况还不清楚。正如早已讨论过的(Sauthoff，1991b)，由于出现第二相，第一阶段蠕变应变明显减小，而且它随应力的增加以及界面的间距减小而减小，至少在一些NiAl基合金中是如此(Reip，1991；Klöwer，1989)，在一般的合金中这种现象也是有的，但是还有另一些合金表现出相反的情况，即随应力增加，其第一阶段的蠕变应变增加(Sauthoff，1991b)。即使对于无序合金，这些作用也不甚了解。需要进一步指出，第一阶段蠕变不仅存在一般的减速蠕变，同时也存在加速蠕变，例如三元Laves相(Sauthoff，1990a，1991a；Machon，1992)。这种第一阶段加速蠕变在Ni_3Al中也有过报道，这是由于各种滑移系激活的原故(Hazzledine和Schneibel，1989；Schneibel和Hazzledine，1992)。这种加速蠕变是由于可动位错的数目不够而引起，这种变形行为的一个典型例子是硅的变形，已经有人对此进行了详细的分析(Alexander和Haasen，1968；Alexander，1986)。

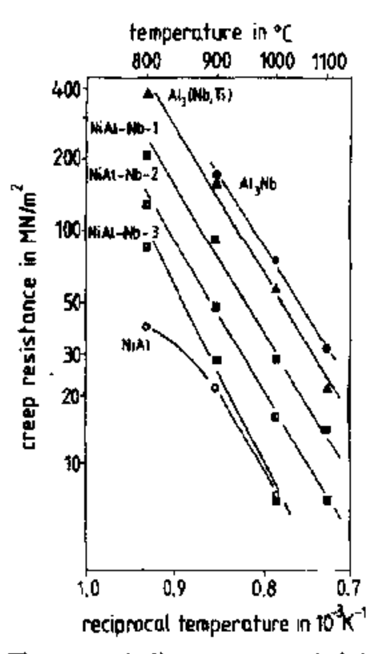


图11-26 各种NiAl-Al_3Nb合金的蠕变抗力和温度的关系(压缩试验，第二阶段应变速率为$10^{-7}s^{-1}$)试验的三相合金为：NiAl-Nb-1，-2，-3分别含22Vol%、46Vol%、78Vol%的NiAl，以及4Vol%，15Vol%，15Vol%的NbNiAl，并与单相NiAl(Rudy和Sauthoff，1985，Rudy，1986)和$D0_{22}$结构的Al_3Nb、$Al_3(Nb_{0.75}Ti_{0.25})$作比较(Reip，1991)

在任何情况下，NiAl的蠕变抗力可以通过合金化而明显增加，合金化是用其它更强的金属间化合物的加入使之形成复相金属间化合物合金，也可以认为是金属间化合物的原位复合材料，用图11-26中各种Ni-Al-Nb合金的蠕变抗力作为例子来说明，图中包括六方$D0_{22}$相Al_3Nb，具有C14结构的Laves相NbNiAl以及NiAl。可以看出，这些金属间化合物合金的蠕变抗力随着其中所含高强相的体积分数的增加而增大，从比较软的NiAl到较硬的相Al_3Nb和$Al_3(Nb、Ti)$其蠕变抗力逐渐增加，这些已在11.3.3.2节中讨论过[此图中采用了$Al_3(Nb,Ti)$的数据，因为只有这个三元的三铝化合物也可以在低温下进行试验]。

• p. 712 •

在图 11-27 中给出了另外一个例子，此图举例说明了用三元 C14 的 Laves 相对 NiAl 的强化。对于 TaNiAl-NiAl 数据点似乎是遵循混合物规则，但是 NbNiAl-NiAl 合金的数据清楚地表明，其蠕变抗力明显偏离直线叠加规律，而且对于不含强化相的合金，其蠕变抗力的外推值明显高于二元 NiAl 的测定值。这个附加强化效应是由于产生了 $L2_1$ 结构的 Heusler 型相 Nb_2NiAl 的细小质点沉淀，这就导致了一个应力阈值的产生（Sauthoff，1991b；Machon，1992）。

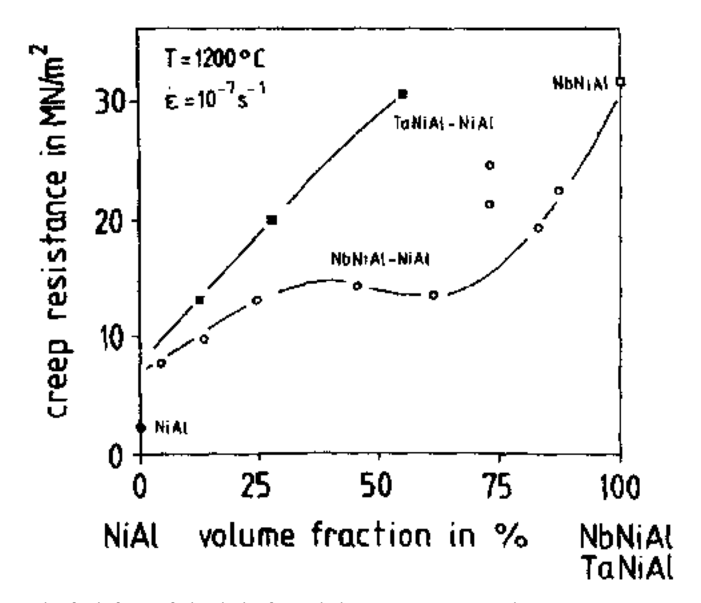


图 11-27 NiAl 基合金的蠕变抗力与它所含第二相的体积分数的关系。在 1200℃下压缩试验，第二阶段蠕变速率为 $10^{-7}s^{-1}$。合金为分别含有 C14 结构的 Laves 相 NbNiAl 和 TaNiAl 的 NiAl-NbNiAl 合金和 NiAl-TaNiAl 合金（Sauthoff，1990a，Machon，1992）

Nathal 举出了更多的例子（1992），从以 B2 相为基的各种合金系得到了大量数据，并进行了分析。

11.4.3.5 环境的影响

和其它大多数被认为可能用于高温的铝化物不同，B2 结构的 NiAl 具有极佳的抗氧化性能，因为它在氧化时容易生成具有保护作用的 Al_2O_3 氧化膜（Doychak 等，1989；Nesbitt 和 Lowell，1993）。根据现有的认识，除某些硅化物以外，NiAl 似乎是唯一的真正抗氧化的金属间化合物（Meier 等，1993），这种高的抗氧化性的物理原因是 NiAl 中的含 Al 量足够高，而且在所有温度下 Al 扩散也足够快，在表面能形成稳定的 Al_2O_3 氧化膜，而避免了整体的内氧化（Pettit，1967），Doychak 等（1989）详述了氧化膜的生长。

当氧化时，由于有不平衡的扩散通量，在 $NiAl/Al_2O_3$ 的界面处或在界面附近有空穴形成，这相当于 Kirkendall 效应（Cathcart，1985；Meier 等，1993）。在其它的富 Al 合金中也有这种空穴的形成，这将导致 Al_2O_3 氧化膜的剥落，从而影响抗氧化性能。由于硫在 NiAl 的有空穴的自由表面偏析，使空穴的形成增加，从而产生有害的"硫效应"（Grabke 等，1990，1991b）。由于存在 TiB_2 弥散相也影响氧化膜的粘附性，在 $NiAl-TiB_2$ 复合材料中就

表现出了这一点(Pregger 等,1992)。

• p. 713 •

如同许多其它合金一样,用氧的活性元素,例如 Y、Zr、Hf、Ce、La 等元素,进行微合金化,可以改善氧化膜的粘附性和抗氧化性能(Mrowec 和 Jedlinski,1989;Grabke 等 1991b)。特别是 Zr 已用来提高 NiAl 抗循环氧化性能(Doychak 等,1989;Nesbitt 等,1992)。关于这种氧的活性元素的有益作用的物理知识,了解还不充分。这也和一般的无序合金中的情况一样。文献中评述了用 Cr 和 Si 合金化的效果,在其它合金中加入这两个元素可以改善抗氧化性能(Meier,1989)。应当注意,Cr 降低了 NiAl 的抗硫化能力(Mrowec 等,1989)。

除了在外表面形成氧化膜的氧化过程以外,NiAl 也和其它金属间化合物一样,还要经受一种特别的氧化现象,这种现象是灾害性的(Aitken,1967;Meier 和 Pettit,1992)。灾害性氧化是在一临界温度范围内发生的,通常是在 800℃左右,它可以使材料完全碎裂。和其它金属间化合物相比,NiAl 对灾害性氧化的敏感性小一些,而且只在很低的氧压下发生,此时氧渗透过薄的表面氧化膜并沿晶界朝前扩散(Grabke 等,1991a,b;Meier 等,1993)。

环境脆性对其它金属间化合物的力学性能产生影响,例如其它 B2 结构的铝化物 FeAl,但是对于 NiAl 却没有发现环境脆性的影响(Liu,1992;Lahrman 等,1993b)。

11.4.3.6 合金的开发与应用

磁性合金

在 1931 年,Mishima 首先发现了一种适当成分的 Fe-Ni-Al 合金具有优良的磁性,由此开始了作为永磁材料的 Alnico 合金的开发(Jellinghaus,1936,1943;De Vos,1969)。合金的基本成分大致是:50at%Fe,25at%Ni 及 25at%Al,为了优化性能,加入了各种其它元素,Co 或 Cu 是作为宏观合金化元素,Nb 或 Ti 是作为微合金化元素(McCurrie,1986)。在高温下合金是单相的,以某一临界速度冷却后,产生 Spinodal 分解,合金成为两相组织,这是一种相互连锁的相分布。根据 Ni-Al-Fe 相图(Bradley 和 Taylor,1938;Dannöhl,1942;Bradley,1951;Hao 等,1984),这些合金的组成相是 B2 结构的 NiAl 基体相和无序的 b. c. c. 富 Fe 相。

在 Alnicos 合金中 B2 相只有弱铁磁性,而富 Fe 相是强铁磁性的,因此相互连锁的相分布以及富铁相很强的形状各向异性,使材料具有高的矫顽力(DeVos,1969;McCurrie,1986)。磁性能对处理工艺敏感,它不仅与相分布有关,而且与缺陷的浓度和分布有关,例如空位、反结构原子等(Kilner 和 Harris,1981)。Hao 等(1985)研究了加入合金元素(包括优先溶解于 B2 相中的 Co,Mn,Ti,Cu 以及优先溶解于富 Fe 相中的 Cr,Mo,V,Nb,Si 等)对 Alnico 合金分解过程的影响。

• p. 714 •

Alnico 合金硬而脆,只能用磨床进行机加工、电火花腐蚀、电化学刻蚀,这种合金直到 500℃ 都具有良好的抗大气腐蚀性能(Fiepke,1990)。已经仔细地研究了 Alnico 型 Fe-Ni-Al合金的力学性能,特别是蠕变性能,而且考虑了具有沉淀的 NiAl 质点的富 Fe 合

金和具有沉淀的 Fe 质点的富 NiAl 合金(Jung 和 Sauthoff,1987;1989a)。Fiepke(1990)和 McCurrie(1986)总结了这些合金的磁性能并与其它可供选择的合金作了比较。在抗温度对磁性能的影响方面,Alnico 合金优于其它永磁材料。

NiAl 现在也被考虑用做其它功能材料,例如电子薄膜元件中的触点,或光电设备中的高压电极(Miracle,1993)。

形状记忆合金

众所周知,贫 Al 的 NiAl 合金的马氏体转变是热弹性的(见 11.4.3.2 节),且产生形状记忆效应,因此开展了把 NiAl 作为形状记忆合金材料的研究工作(Furukawa 等,1988;Kainuma 等,1992b,c)。NiAl 马氏体转变温度范围宽,可以一直到 900℃,因而在高温下可以产生形状记忆效应,可以开发高温形状记忆合金。通过加入第三组元(特别是 Fe)进行合金化,产生具有 f.c.c. 结构的延性的第二相,可解决 NiAl 室温延性低的问题。

合金涂层

许多高温合金部件在热气氛中的抗腐蚀性能不佳,例如气轮机。为了提供在特殊腐蚀条件下需要的保护层,可采用涂覆一层抗腐蚀的表面层(Grünling 等,1983;Pettit 和 Goward,1983;Nicholls 和 Stephenson,1991)。由于 B2 结构的 NiAl 具有特殊高的抗氧化性能(见 11.4.3.5 节),将其用做涂层材料已有很长时间。事实上最早的涂覆工艺之一就是固体渗铝,使 Al 从富 Al 的装箱料扩散到被涂覆的合金中,产生铝化物涂层,对于 Ni 基合金,产生的涂层就是 NiAl(Patnaik,1989)。这些扩散涂层一直广泛用于各种涡轮机中以保护涡轮机叶片。通过加入合金元素 Cr、Si、Ta、稀土或贵金属,可以改进固体渗 Al 的工艺过程,从而改善涂层特性(Nicholls 和 Stephenson,1991)。

除了这些扩散涂层以外,还有覆盖涂层,它是在器件的表面上沉积一层特殊设计的抗腐蚀合金(Nicholls 和 Stephenson,1991)。这些涂层合金可以用一般的分子式 MCrAlY 来表示 M=Fe、Ni 和(或)Co,另一方面还取决于 B2 结构的 MAl 相的存在(Gudmundsson 和 Jacobson,1988)。这些涂层的优点是在沉积时涂层和基体之间相互的化学反应小到可以忽略不计、可以选择抗腐蚀合金的成分、以及为了延长使用寿命可以沉积较厚的涂层。应当指出,在服役时涂层与基体之间发生互扩散,因此产生涂层的缺 Al。缺 Al 的 NiAl 因冷却循环可以产生马氏体转变,这将促使涂层剥落,这就是涂层破坏的原因之一(Smialek 和 Hehemann,1973)。

· p.715 ·

结构合金

长期以来,NiAl 被看做是开发高温下应用的结构材料的基础(Fitzer 和 Gerasimoff,1959;Imai 和 Kumazawa,1959;Grala,1960;Jellinghaus,1961,1967),由于 NiAl 的密度小,导热性好,熔点高,抗氧化性极好,这对做高温结构材料是有利的,但是和高温合金相比,它在室温只有很小的变形能力,在 1000℃以上的高温下,它的强度低,蠕变抗力也低,这是它的缺点(Vedula 和 Stephens,1987a;Darolia,1991)。其高温强度低和极好的抗氧化性能有关,因为二者都是在高温下 NiAl 中 Al 原子易于扩散而引起的(见 11.4.3.4 及

11.4.3.5 节)。考虑到用做飞机气轮机中的高压涡轮叶片材料,NiAl 被认为是可与高温合金竞争的、很有开发前景的合金,因为它的高温强度低的缺点可以用密度小导热性好的优点来补偿。有关的材料研究开发工作正在进行(Darolia 等,1992b;Liu 和 Kumar,1993;Walston 和 Darolia,1993;Locci 等,1993;Field 等,1993;Goldman,1993;Igarashi 和 Senba,1993;Oti 和 Yu,1993;Darolia,1993)。加入 Mo、Fe、Nb、Ta、Zr、Hf、B 和 C 进行微合金化,以及采用特殊的工艺路线,例如熔铸后热挤压,这些措施的目的往往都是为了改善室温延性和提高高温强度(Walston 等,1993;Field 等,1993;Lahrman 等,1993a;Locci 等,1993;Hack 等,1993)。

和一般的无序合金一样,NiAl 合金也可以用第二相明显的强化。第二相除了对强度的影响以外,也可对延性和韧性有利,这在有关 NiAl 基金属间化合物合金的部分已经讨论过(Noebe 等,1991;Clemens 和 Bildstein,1992)。在任何情况下,第二相的影响都取决于有关相的性质和分布。在下面各小节中将以有关各种 NiAl 合金系为例对此作一说明,这些合金系都已进行了相当详细的研究。在 11.4.3.4 节中论述了有第二相强化的 NiAl 合金的蠕变行为。

NiAl-Fe 合金

图 11-28 中 Ni-Fe-Al 三元相图示出在(Ni、Fe)Al 相区附近的几个两相区和三相区,

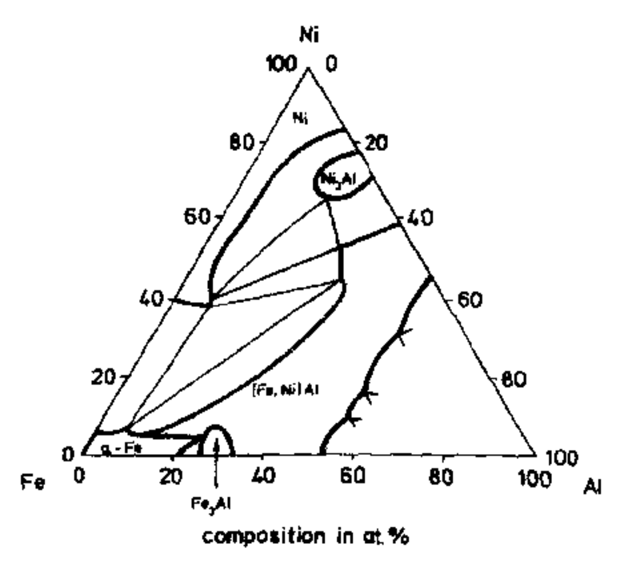


图 11-28 Ni-Fe-Al 三元相图在 400℃的等温截面,图中有 f.c.c. 的 Ni 基固溶体(A1),b.c.c. α-Fe基固溶体(A2),金属间化合物相 $Ni_3Al(L1_2)$、$Fe_3Al(D0_3)$以及(Ni、Fe)Al(B2 或 $L2_0$)[根据 Bradley 和 Taylor(1938),Dannöhl(1942),Bradley(1951),以及 Hao 等(1984),由 Sauthoff(1986)作出的示意图]

即产生含有第二相的 NiAl 合金的几种可能性。例如通过小心地调整 Fe 和 Al 的含量以及适当的热处理,可以从 NiAl-Fe 基体中沉淀出细小的 b.c.c. 富铁质点(Jung 和 Sauthoff,1989a)。在有序金属间化合物基体中这些无序质点的强化作用,与在一种无序铁基合金中有序的 NiAl 沉淀质点的强化作用十分相似(Jung 和 Sauthoff,1987),因此它相当于一般合金中的第二相质点强化。NiAl 与无序 f.c.c.γ-Fe-Ni 相的两相平衡已被用来生产层状

的两相合金，即用定向凝固方法生产原位复合材料(Klower 和 Sauthoff,1991)。只要层间距离比较大，即显微组织粗大，这种复合材料的强度可以用混合物规则来描述。而对于具有小层间距的细小显微组织则得到附加强度增加(参见 11.4.3.4 节)。

• p. 716 •

除了强化之外，第二相也可用来改善延性和韧性，特别是第二相为软的(如上面提到的)，无序相时(Noebe 等,1991)。甚至 NiAl 和另一种镍铝化合物 Ni_3Al 之间的两相平衡也可用于生产一种两相的 NiAl-Ni_3Al 合金，这个合金的强度和韧性都得到改善(Baker 和 Munroe,1990)。因此，为了发现强度和延性都好的 NiAl 基合金，已经广泛研究了包括 NiAl、α-Fe、γ-Fe 和 Ni_3Al 之间相平衡的 Ni-Fe-Al 系的成分范围，并开始了对一些有希望的新材料的开发研究(Guha 等,1989,1992;Baker 和 George,1992;M. Larsen 等,1990;Noebe 等,1991;Raj 等,1991,1992b;Raj,1992;J. H. Lee 等,1992;Tsau 等,1992;Golberg 和 Shevakin,1991;Misra 等,1993;Kostrubanic 等,1993)。特别是含有 20at%Al 和 30at%Fe，以及 30at%Al 和 20at%Fe 的合金，都是新材料开发的课题。Stoloff(1992)研究了这些合金的疲劳行为。应当着重指出，必须仔细控制合金的成分和制备工艺，因为强度和延性的调整，对于相的分布十分敏感。还要提到，与之类似的 Ni-Co-Al 合金也已经制备出来，这些合金也很有可能得到强度和延性的优化(Kimura 等,1993)。

在含有富 Fe 和(或)富 Ni 的第二相的 NiAl 合金中，NiAl 相是偏离化学计量成分、是贫 Al 的，因此在这些合金中 NiAl 相可以发生马氏体相变。在 11.4.3.2 节中已经讨论过，这可能进一步改善合金的强度和延性。事实上这些具有马氏体相变的 NiAl 合金表现出了一些室温抗拉延性(Khadikar 等,1987;Furukawa 等,1988;Ishida 等,1991a;Kainuma 等,1992b)。还注意到这些合金有形状记忆效应，考虑到在有关方面的应用，这种合金是令人感兴趣的。

• p. 717 •

NiAl-Cr 合金

早已讨论过(Sauthoff,1990a)，NiAl 与难熔金属 Cr[1)]，Mo，W 形成共晶，这样就可以利用定向凝固方法生产复合材料(Cline 等,1971)，事实上 NiAl-Cr 复合材料显示了它的高温强度很有希望能进一步提高(Walter 和 Cline,1970)，为了开发高温高强合金，目前已对这些合金，特别是 NiAl-Cr 和 NiAl-Mo 合金，进行了广泛的研究(Kowalski 和 Frommeyer,1992;Subramanian 等,1990a;D. R. Johnson 等,1992,1993;Bowman,1992;Chang,1992;Heredia 和 Valencia,1992;Goldman,1993)。为了制备这些合金，采用了粉末冶金和铸锭冶金方法，特别是定向凝固法。

Sauthoff 研究了抗压和抗拉强度及韧性，并报道了初步得到的数据(Sauthoff,1990a)。随着合金中 Cr 含量的增加，即这些两相合金中无序的 b.c.c. α-Cr 相的体积百分数的增加，合金的强度明显提高。此外，强度，特别是高温强度随晶粒尺寸增大而增加，而延性下降。在任何情况下，延性和韧性都对显微组织敏感，而且可以通过适当的形变热处理工艺来改善。这就意味着，一方面，对于一个质量高、复现性好的材料，必须严格控制这

1) 原文如此。Cr 应不属难熔金属。——译者注

些合金的生产工艺过程，另一方面，借助优化有关合金成分、相分布和显微组织，有可能提高韧性。最近研究了定向凝固的NiAl-Cr和NiAl-Mo合金的破断抗力(Heredia等，1993)。已经发现，这些合金的预裂纹韧性明显高于NiAl，这可以用现有的模型来给以合理地说明。

纯NiAl有极好的抗氧化性能，但这种抗氧化性能随Cr含量的增加而降低，而随温度的升高而增加(Brumm和Grabke，1992；Grabke等，1992)。不管怎样，只要α-Cr的体积分数不太大，NiAl-Cr合金的抗氧化性能还是合格的。

NiAl-Ti合金

用Ti对NiAl进行合金化可得到一个硬而脆的Heusler型的具有$L2_1$结构的Ni_2AlTi相(Villars和Calvert，1991)。该相结合力强，十分稳定，因而变形很困难，而且随成分偏离化学计量其强度增加(Umakoshi等，1985)。Ni_2AlTi与NiAl形成一个稳定的两相平衡(Raman和Schubert，1965；Nash和Liang，1985；Mazdiyasni等，1989；Kumar，1990；Lee和Nash，1991b)，因此可以得到两相合金，这种两相合金可以是在Ni_2AlTi基体上沉淀出NiAl质点，也可以是在NiAl基体上沉淀出Ni_2AlTi质点。有人对这些合金的蠕变行为进行了广泛的研究(Strutt和Polvani，1973；Polvani等，1976)。特别是发现以Ni_2AlTi为基的含有少量NiAl质点的合金，其蠕变性能达到了Ni基高温合金MARM-200的水平。
• p. 718 •

Ni_2AlTi-NiAl合金的显微组织十分类似具有半共格相界的高温合金的组织，并有类似的质点形状和取向关系。这种半共格状态和取向关系是由于B2结构和$L2_1$结构是密切相关的(参见图11-1)，而且两相之间的晶格错配度小(Takeyama等，1991)。然而这种晶格的错配度是不能忽略的，因为它导致了一种弹性能的产生，控制了显微组织的变化(Bendersky等，1988)。Ni_2AlTi的氧化速度与低合金化的γ-Ni-Al合金的氧化速度为同一个数量级(Lee和Shen，1989)。目前一种以NiAl为基具有强化相Ni_2AlTi的材料正在进行开发研究，目的是应用于飞机发动机的涡轮叶片(Darolia，1991，1993)(见11.4.3.6节)。

这些合金存在的问题仍是它们的脆性，目前已经发现，利用NiAl，Ni_2AlTi和Ni_3Al三相平衡，可以使脆性得到改善(Yang等，1992a，b)。所得到的三相合金在室温下压缩可以塑性变形，其强度可以与高温合金相比。有人已详细研究了这些合金中从NiAl相变换为Ni_3Al相的过程(R. Yang等，1993)。考虑到这个合金的各种性能和比较低的密度(在6.6－6.9g/cm^{3}范围内)，NiAl-Ni_2AlTi-Ni_3Al三相合金被认为是有希望用做飞机发动机的材料(Yang等，1992a)。

NiAl-Nb和NiAl-Ta合金

根据Ni-Al-Nb三元相图(见图11-29)，有可能在NiAl的基础上用Nb合金化制成两相或三相合金。为了强化NiAl并考虑到密度和抗氧化性能，第二相的Al含量不要太低。具有正方$D0_{22}$结构的Al_3Nb(这已在11.3.3.2节中讨论)和具有六方C14结构的Laves相NbNiAl(这已在11.8节中讨论)都是这种相。这两个相都比NiAl强度更高也更脆。
• p. 719 •

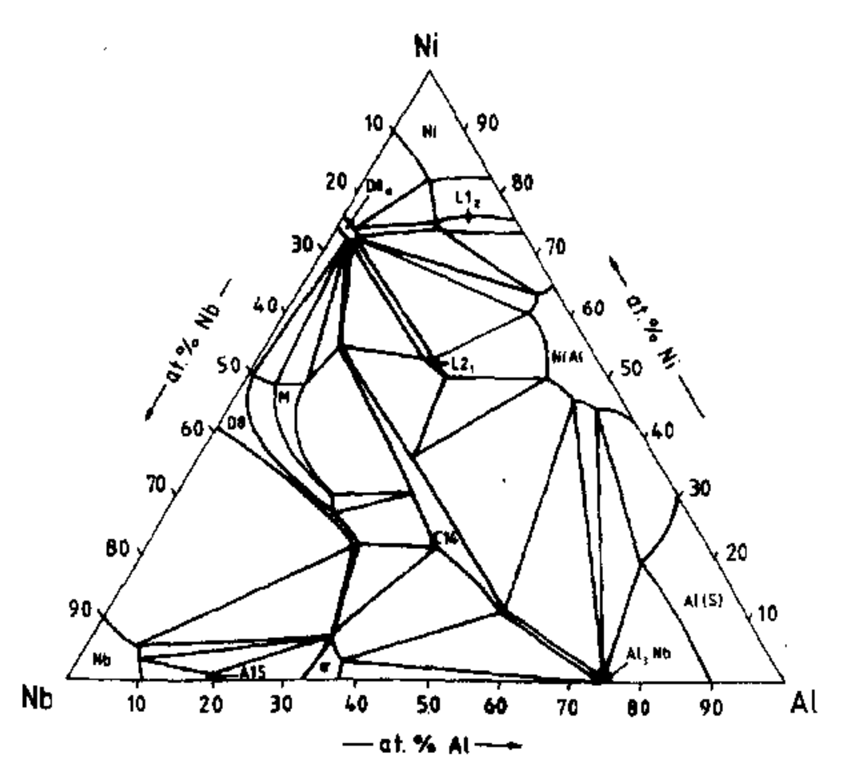


图 11-29 Ni-Al-Nb 三元相图在 1140℃的等温截面(Benjamin 等,1966)

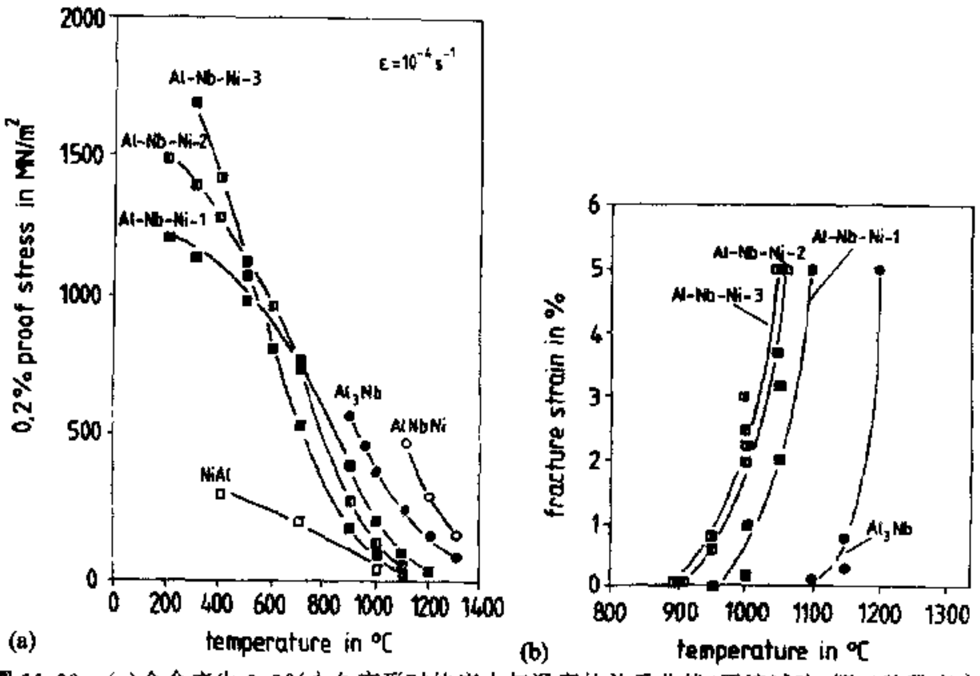


图 11-30 (a)合金产生 0.2%永久变形时的应力与温度的关系曲线(压缩试验,第二阶段应变速率为 $10^{-7}s^{-1}$) (b)合金破断应变与温度的关系曲线(弯曲试验应变速率为 $10^{-4}s^{-1}$,通常是指样品边缘)。图中合金包括三个三相合金 NiAl-Nb-1,-2,-3,它们分别含有 22Vol%,46Vol%,78Vol%NiAl(B2);4Vol%,15Vol%,15Vol%NbNiAl(C14),余为 $Al_3Nb(D0_{22})$,另外有单相 NiAl,Al_3Nb,NbNiAl 做对比用(Rudy 和 Sauthoff,1985;Rudy,1986;Sauthoff,1990a,b;Reip,1991,Machon,1992;Reip 和 Sauthoff,1993)

图 11-30(a)示出这些相和三个三相合金的流变应力与温度的关系曲线，这三个三相合金是由 NiAl,Al_3Nb 和 NbNiAl 组成，它们是富 NiAl 的或者是富 Al_3Nb 的。可以看出，NiAl 明显地被硬相 Al_3Nb 和 NbNiAl 强化。在高温下随硬相的体积分数的增加，流变应力以一级近似地按混合物规则增加。在较低的温度下，情况相反。这可能与如下的事实有关，即处于相互平衡的这些相，特别是 NiAl，是偏离了化学计量成分的，因而产生了结构缺陷，这种缺陷在低温下是不可动的，故引起了附加强化。Al_3Nb 和 NbNiAl 的流变应力曲线没有延伸到低温，因为在低温下它们的破断应变小于 0.2%永久应变。三相合金能在更低的温度下试验是因为在中温下硬相中的显微裂纹被阻止在 NiAl 的相界。实际上这些合金的脆延转变温度是在 NiAl 脆延转变温度(约 400℃)与 Al_3Nb,NbNiAl 的脆延转变温度(约 1100℃)之间，如图 11-30b 所示。有人对这些含 Al_3Nb 的合金的抗氧化性能进行了较详细的研究，结果发现，通过适当调节有关相的体积分数，这些合金可以达到接近二元 NiAl 合金的良好的抗氧化性能(Steinhorst，1989；Steinhorst 和 Grabke，1989；Grabke 等，1990，1991b，1992)。

· p. 720 ·

尽管用 Al_3Nb 强化使 NiAl 强度得到了提高，但含 Al_3Nb 相的 NiAl 合金的强度，特别是蠕变抗力，仍然不能达到高温合金的强度温度线以上。因此该合金必须依赖于 Laves 相 NbNiAl，它可以从 NiAl 中沉淀，得到颗粒强化的 NiAl 合金(Sherman 和 Vedula，1986；Vedula 和 Stephens，1987b)。NbNiAl 的强度明显高于 Al_3Nb，但更脆，只能用粉末冶金法生产无裂纹的 NbNiAl 试样。然而这种 Laves 相与 B2 结构的 NiAl 相形成稳定的平衡(图 11-29)，同时得到 NbNiAl-NiAl 合金，对此已有较详细的研究(Sauthoff，1990a，b，1993a；Machon，1992)，这些合金可以用真空感应熔炼方法生产出没有缺陷的产品。这些两相合金的脆性可以降低到这样一种程度，即在室温下合金能够用锤子敲打而不产生裂纹，也就是说它们可以安全地运输。

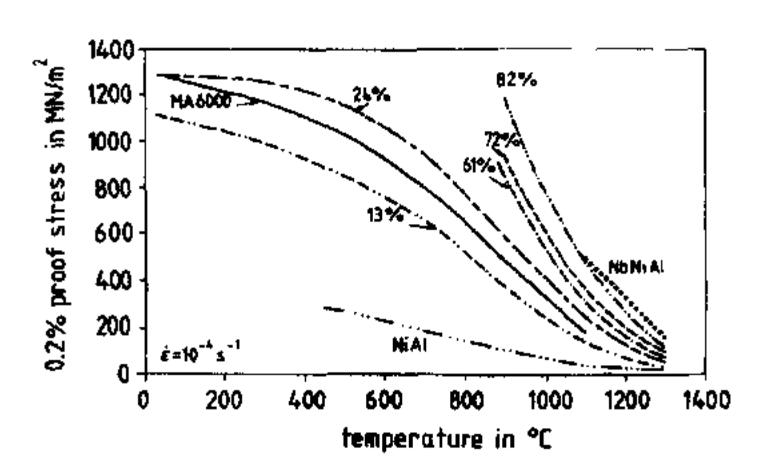


图 11-31 NiAl(B2)、Laves 相 NbNiAl(C14)和各种由这两种相组成的两相合金在压缩时(变形速率为 $10^{-4}s^{-1}$)的屈服应力与温度的函数关系曲线。曲线上的百分数表示各合金中 NbNiAl 的含量(Sauthoff，1989，1990a，1991a；Machon，1992)。ODS 高温合金 MA600 的数据用来作比较，此数据是拉伸试验的(Inco，1982)

图 11-31 示出 NiAl-NbNiAl 两相合金中，增加有强化作用的 Laves 相的体积分数，合金的屈服强度与温度的函数关系曲线。在所有的合金中 Laves 相都在晶界沉淀析出，并形

成连续的骨架，所以即使在 NbNiAl 量很少的合金中，这种 Laves 相也起着主要的作用。其压缩强度也是服从一级近似的混合物规则。在 NbNiAl 相的体积分数较高时，随 NbNiAl 体积分数增加合金的抗弯强度不增加。推测这是由于合金中有缺陷(空穴和微裂纹)的缘故，因此进一步的工作应该集中在提高材料的质量，减少缺陷。

迄今为止，这些合金的室温断裂韧度值为 2—4MN・$m^{-3/2}$(参见 Sauthoff 的数据，1990a，b)。这些合金的脆延转变温度约为 500—700℃之间，它随合金成分和制备方法不同而变化。对变形后合金的显微组织分析表明，在脆延转变范围内 Laves 相中的裂纹终止在 Laves 相和 NiAl 的界面处，因为在 NiAl 相中的裂纹前沿产生了一个延性区(Machon，1992；Wunderlich 等，1992)。

・p.721・

近来用机械合金化方法制备了类似的合金(Arzt 等，1993；Clemens 等，1993a)。用定向凝固方法成功地生产出了十分致密的、排列得很好的层状原位复合的 NiAl-NbNiAl 合金(Reviere 等，1992；Whittenberger 等，1992a)，这种特殊的显微组织使强度进一步提高，但对低温延性和破断强度没有好的影响。

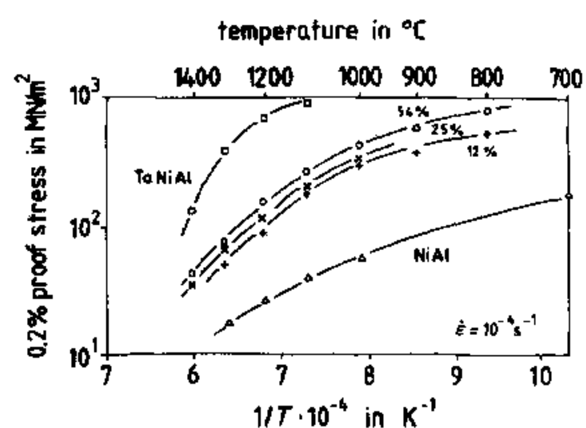


图 11-32 NiAl(B2)、Laves 相 TaNiAl(C14)以及由这两种相组成的各种两相合金在压缩试验时的屈服应力与温度的函数关系曲线(压缩应变速率为 $10^{-4}s^{-1}$)曲线上标出的百分数表示 TaNiAl 的含量(Sauthoff，1989，1990a，1991a，Machon，1992)

其它含 Al 的三元 Laves 相还有 NbFeAl、TaFeAl 和 TaNiAl(见 11.8.1 节)，为了强化 NiAl，特别考虑了 TaNiAl(Pathare 等，1987；Vedula 和 Stephens，1987b)。这些相比 NbNiAl 更硬，它们也和相应的 B2 结构的铝化物 FeAl 和 NiAl 形成稳定的平衡。在 Sauthoff(1990a，b，1993a)的文献中已提供了有关的单相和两相合金的初步资料。图 11-32 示出了两相 NiAl-TaNiAl 合金的屈服强度。可以看出，得出的流变应力明显高于 NiAl-NbNiAl 合金，因此采用这些合金就有可能把强度温度曲线画到高温合金之上。资料中的 Arrhenius 图表明，可以推测混合物规则不仅适用于屈服强度，也适用于视在激活能。但是应当指出，和高温合金相比，这些合金在长时性能(蠕变)方面缺乏优势，这在 11.4.3.4 节已经提到。

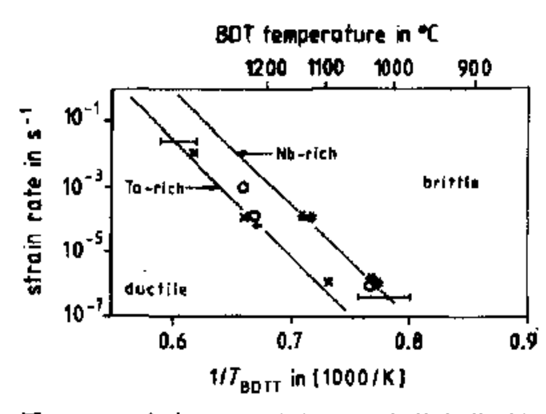


图 11-33 含有 23.5Vol% Laves 相的各种两相 NiAl-(Ta，Nb)NiAl 合金在弯曲试验时应变速率与脆延转变温度 BDT 的函数关系曲线(弯曲试验时是指试样边缘)。图中 Ta10Ni45Al45(×)、Ta9Nb1Ni45Al45(+)、Ta7.5Nb2.5Ni45Al45(○)、Ta1Nb9Ni45Al45(#)、Nb10Ni45Al45(*)(Sauthoff，1991a；Zeumer 等，1991；Zeumer 和 Sauthoff，1992)

由于在这些三元 Laves 相中的过渡族元素可以彼此相互替代，也由于 Laves 相的分

布可以被形变热处理控制，因而有可能通过控制成分和相的分布，对这些含有 Laves 相的 NiAl 合金的蠕变抗力和脆延转变温度(BDTT)进行优化。对这方面的工作目前已有研究(Zeumer 等，1991；Sauthoff，1993a)。图 11-33 说明改变合金成分时 BDTT 的变化情况。

• p. 722 •

最后要指出，除了这些 Laves 相以外，根据各自的相图，还有 Heusler 型相 Ni_2AlNb 以及具有 $L2_1$ 结构的 Ni_2AlTa 相可以分别在 Ni-Al-Nb 系和 Ni-Al-Ta 系合金中形成，这与 Ni-Al-Ti 系合金相似(参阅图 11-29，及 Pak 等，1988；Darolia，1991)。事实上对含有这些沉淀强化相的两相 NiAl 合金，已经研究了它们的有关力学性能，并认为它们是很有开发前景的材料(Pak 等，1988；Yasuda 等，1992)，如同含有粗大的 NbNiAl Laves 相以及含有细小的 Ni_2AlNb 质点的三相 NiAl 合金一样(Machon，1992；Machon 和 Sauthoff，1994)。总之，可以得出结论，在含有 Laves 相和(或)Heusler 型相作为强化相的 NiAl 基合金的基础上，开发新材料的前景是很好的，这些合金在高于高温合金的使用温度下有足够的蠕变强度，其脆性也在可容许的范围内。

ODS NiAl 合金和复合材料

由于作为高温下使用的 NiAl 合金的有利的性能(极好抗氧化性能、中等密度、高稳定性以及很好的导热性)以及不利的性能(高温强度低)，NiAl 被考虑作为金属间化合物基复合材料的基体，而且各种材料的开发研究正在进行之中(参见 Bowman 和 Noebe，1989；Rigney 等，1989；Kumar，1991；Vedula，1991；Kumar 和 Whittenberger，1992；Kumar 等，1992b；Shah 和 Anton，1993)。这些复合材料首先采用了粉末冶金方法生产，同时选用了各种不同的相来强化 NiAl 基体，这些相是 Al_2O_3 和其它一些氧化物(Jellinghaus，1961；Noebe 等，1990；Alman 和 Stoloff，1991；Dimiduk 等，1991；Kostrubanic 等，1991；Kumar，1991；Nourbakhsh 等，1991；Baker 和 George，1992；Dymek 等，1992；Bowman，1992；Anton 和 Shah，1992b；Arzt 等，1993；Hebsur 等，1993；Dymek 等，1993；Bieler 等，1993)，氮化物 SiN 和 AlN(Shah 等，1990；Whittenberger 等，1990b，1992a；Moser 等，1990；Kumar，1991；Bieler 等，1992；Arzt 等，1993；Hebsur 等，1993)，SiC、B_4C 和其它碳化物(Whittenberger 等，1990a；Moser 等，1990；Nardone 等，1990；Shah 等，1990；Chou 和 Nieh，1991；Dimiduk 等，1991；Dunmead 等，1991；Kumar，1991)，硼化物 TiB_2(Rigney 等，1989；Sagib 等，1990；Moser 等，1990；Whittenberger 等，1990b；Alman 等，1991；Cheng 和 Cantor，1992；Kumar 等，1992a，b；Pregger 等，1992；Viswanadham 等，1988；Korinko 等，1992)，和铍化物 $TiBe_{12}$(Carbone 等，1988)。

在工作温度下，一种复合材料中的组成相之间可能发生化学反应，因此组成相的化学兼容性是头等重要的。只有组成相彼此之间形成稳定的平衡，才能保证显微组织的长期稳定。尽管如此，通过时效处理相的分布仍将缓慢粗化，即发生 Ostwald 熟化过程，这是一个缓慢的过程，界面能、互溶度和扩散能力都较小(Pitsch 和 Sauthoff，1992)。对各种强化相和 NiAl 的化学相容性的研究表明，在 NiAl 中 Al_2O_3 和 TiB_2 十分稳定(Sagib 等，1990；Moser 等，1990；Shah 等，1990；Chou 和 Nieh，1991；Trumble 和 Rühle，1990；Wang 和 Arsenault，1991；Korinko 和 Duquette，1994)。除了化学相容性以外，弥散相还可能影响环境行为(例如抗氧化性能)，如同近来发表的关于一种 NiAl/AlN 复合材料的资料中所述情

形那样(Lowell 等,1990)。

· p. 723 ·

除了用粉末冶金方法以外,已采用定向凝固法生产 NiAl 共晶合金原位复合材料。例如 NiAl-Cr(Walter 和 Cline,1970;Kowalski 和 Frommeyer,1992),NiAl-Mo(Sauthoff,1990a;Subramanian 等,1990a),NiAl-W(Sauthoff,1990a;Saigal 和 Kupperman,1991),和 NiAl-Re(Mason 等,1990)。在这些复合材料中,连续的第二相是无序的,预计它们可以改善 NiAl 的延性。然而,这些复合材料的韧性仍然低。另一些金属间化合物相也用来增强 NiAl 基复合材料,含 Heusler 型相 Ni_2AlTi 的 NiAl 基合金就是一个例子(Whittenberger 等,1989;Kumar 和 Whittenberger,1992)(还可参阅 11.4.3.6 节)。现在正在开发一种特殊类型的复合材料(Nardone 等,1990;Nardone 和 Strife,1991;Nardone,1992)。这种材料由一个连续的塑性相,一个硬而脆的颗粒相和 NiAl 组成。在这些合金中,当变形到约为 0.2%的应变时,NiAl 基体中产生裂纹,然而复合材料最后破断应变却为 30%—35%。

一般来说,各种 NiAl 基复合材料与单相 NiAl 相比,强度提高脆性增加。然而也有例外:即 NiAl-Ni_2AlTi 复合材料的高温强度降低,NiAl-Al_2O_3 复合材料的韧性得到了提高(Kumar,1991)。这种用弥散质点韧化的方法是改善金属和陶瓷韧性的一项已被确认的工艺技术(Wiederhorn,1984;Sigl 等,1988;Ashby 等,1989)。在陶瓷中另一种韧化机制是借助于弥散的氧化锆质点的相变,这种相变是在变形时发生的(Wiederhorn,1984;Evans 和 Cannon,1986;Rühle 和 Evans,1989)。如此利用氧化锆相变韧化的方法,不仅用于陶瓷也可用于金属,特别是金属间化合物 NiAl,通过加入 20Vol%的 ZrO_2(其中含 2mol%Y_2O_3),烧结 NiAl 的断裂韧度从大约 $14MN/m^{3/2}$提高到 $22MN/m^{3/2}$(Barinov 等,1992;Barinov 和 Evdokimov,1993),目前为了优化合金的力学性能,各种 NiAl 合金的开发研究工作都集中在改进制造工艺方面。对变形控制机制的物理学方面的理解还很有限,还有更多的工作要做。

11.4.4 其它 B2 相

具有 B2 结构的金属间化合物是金属间化合物中最大的一类,其化学、物理和力学性能有很宽的变化范围(Dwight,1967)。其它 B2 结构的铝化物还有 FeAl 和 CoAl。它们和 NiAl 密切相关,因为在 B2 结构中 Ni、Fe 和 Co 可以彼此完全替代,这可用来改善高温强度和蠕变抗力(Jung 等,1987;Sauthoff,1991a),而且这些合金也是被考虑用于高温的(Vedula 和 Stephens,1987a;Liu 等,1990;Kumar 和 Whittenberger,1992)。除了这些铝化物以外,还有由Ⅷ族金属和ⅣA 族金属组成的 B2 结构的化合物,例如 NiTi,CoTi 和 FeCo。这些 B2 相的有关应用常常是令人感兴趣的,在下一节中将简要综述,有关 FeAl 的问题将在 11.5.3 节中论述。经典的 B2 相 CuZn(β 黄铜)则在 11.6 节中讨论。

· p. 724 ·

近来还研究了含有贵金属的金属间化合物的强度、延性和抗氧化性能(Fleischer,1992b;Fleischer 和 Mckee,1993)。已经发现熔点分别为 2060℃和 2200℃的 B2 相 AlRu 和 RuSc 具有引人注目的性能。AlRu 通过加工硬化可以得到非常高的强度,在室温下压缩延性范围宽。有关结构缺陷和第三组元对 AlRu 的硬化行为的影响已有人作过详细研究(Fleischer,1993a,b,d,f)。用分子动态模拟方法从理论上研究了 AlRu 的断裂行为(Bec-

quart 等,1993)。AlRu 的抗高温氧化性能好,未涂层的 AlRu 的使用温度可达 1250℃左右。当然,这些金属间化合物的成本高,不可能在不久的将来用这些相做结构材料(Fleischer,1992b)。PbIn 是一个值得注意的相,因为它呈金色,有希望作为镶牙和装饰用(Baker 和 George,1992)。已经研究了有关 PdIn 的变形行为(Munroe 等,1991)和扩散(Koiwa,1992;Wever,1992)。

11.4.4.1 CoAl

B2 结构的铝化物 CoAl 在密度、热膨胀性能、熔化温度和相图等方面都与 NiAl 非常相似(Westbrook,1956;Whittenberger,1985;Stephens,1985;Massalski 等,1990;Harmouche 和 Wolfenden,1987)。从理论上和用实验研究了 CoAl 的热力学性质和点缺陷(Bakker 和 Ommen,1978;Chen 和 Dodd,1986;Koch 和 Koenig,1986;MST 中由 Inden 和 Pitsch 所写的第 5 卷的有关章节)。CoAl 的杨氏模量比 NiAl 高,测定了具有化学计量成分的 CoAl 和偏离化学计量成分的 CoAl 的杨氏模量与温度的关系(Harmouche 和 Wolfenden,1985,1986)。在 CoAl 中的扩散比在 NiAl 中慢,前者具有较高的扩散激活能;和 NiAl 中的情况一样,偏离化学计量成分可以增强扩散(Hagel,1967)。

在 800℃以下,CoAl 的硬度比 NiAl 低,后者在化学计量成分有一硬度最小值(Westbrook,1956,即在较低温度下偏离化学计量成分的 CoAl 产生了结构缺陷,阻碍了位错运动,强化了 CoAl,这和 NiAl 中的情况相同。滑移特征也和 NiAl 一致(Baker 和 Munroe,1990)。有人详细研究了结构缺陷和第三组元(Mn,Re 和 Ti)对 CoAl 的硬化作用(Fleischer,1993c,d,e)。

在高于 1000℃的高温下其流变应力和蠕变抗力仍高于 NiAl,而且在化学计量成分处达到最大值(Hocking 等,1971;Whittenberger,1985;Yaney 和 Nix,1988),因为偏离化学计量成分就产生结构缺陷,在高温下位错可动,扩散增强,从而发生蠕变,这也和 NiAl 的情况相同。CoAl 蠕变抗力的提高是由于晶格的摩擦作用限制了 CoAl 中位错的运动(Yaney 和 Nix,1988)。用 Ni 代替一部分 Co,则 CoAl 的蠕变抗力明显提高,如果用 Fe 代替一部分 Co,将提高更多(Jung 等,1987,Whittenberger,1987;Sauthoff,1991a)。用 TiB_2 颗粒增强可以使 CoAl 进一步强化(Mannan 等,1990)。

• p. 725 •

CoAl 的高强度是和它的低延性、低韧性相关的,事实上 CoAl 的断裂韧性比已经是低韧性的 NiAl 还要低(K-M. Chang 等,1992)。然而其断裂特征与 NiAl 十分相似,即优先解理的而是{110},在解理面的各个方向断裂韧性最低。CoAl 和 NiAl 之间强度和脆性的差别还不能与它们的键合特征和强度的差别联系起来,这个问题已用量子力学的从头计算进行了研究(Schultz 和 Davenport,1992)。

由于 CoAl 的脆性高而且 Co 是具有战略意义的材料,所以虽然 CoAl 的高温强度高,但过去一直没有被选做一种高温材料来开发研究(Vedula 和 Stephens,1987a)。目前关于 CoAl-TiB_2 复合材料的研究工作所得出的结论是:作为要求抗蠕变的用途来说,最好还是选用强度更高的 NiAl 基复合材料(Mannan 等,1990)。

11.4.4.2 NiTi

B2 相 NiTi 作为一种形状记忆合金已有 30 年应用历史,它可用于汽车和航空工业、

电子、机械工程和医疗卫生方面作为联接件、紧固件、接插件、致动器等(Schmidt-Mende 和 Block,1989;Stöckel,1989;Thier,1989;Hodgson,1990;Stoeckel,1990)。NiAl 的熔点为 1310℃,有一个较宽的单相区(Massalski 等,1990)。

NiTi 的马氏体转变是由原来的 B2 结构转变为单斜的马氏体相,中间有一过渡的斜方 R 相,由此合金产生可逆形状记忆效应和伪弹性(Hwang 等,1983;Hwang 和 Wayman,1983;Nishida 和 Honma,1984;Van Humbeek 和 Delaey,1989)。人们已从结晶学、显微组织、热力学、动力学和力学性能等方面详细讨论了这些形状记忆合金的特性,同时还叙述了它们的应用(Delaey 等,1974;Krishnan 等,1974;Warlimont 等,1974;Ahlers,1986;Van Humbeek 和 Delaey,1989;Hornbogen,1991)。对马氏体转变的晶体学也进行了详细分析(Shimizu 和 Tadaki,1992)。

通过预先的形变热处理可以得到有利的显微组织和结构,从而改善 NiTi 的形状记忆行为(Van Humbeek 和 Delaey,1989;Lin 和 Wu,1992;Mulder 等,1993)。化学计量成分的 NiTi 的转变温度约为 110℃,如 Ni 过量则转变温度降低(Hodgson,1990)。同样,用 Fe 和 Cr 合金化也降低转变温度,而 Cu 则减少转变温度的滞后现象。现已发现 NiTi-Nb 合金有一个宽滞后转变温度,在做联接件、密封件应用时,这一现象是引人注意的(Piao 等,1992a,b)。用 Pd 代替一部分 Ni,转变温度可提高到 500℃,但对延性不利(Yang 和 Mikkola,1993)。

• p. 726 •

已经广泛研究了 NiTi 合金的弹性和塑性变形行为,包括机械孪生(参阅 Saburi 等,1984;Matsumoto 和 Ishiguro,1989;Goo 等,1985)。值得注意的是 NiTi 的高延性,允许变形高达 70%(Van Humbeek 和 Delaey,1989),此外,NiTi 的屈服强度随温度发生反常变化,即屈服强度随温度升高而增加并达到一最大值,只有高于这一峰值温度,才发生通常的软化(Takasugi 等,1991a)。另外一些密切有关的 B2 相(CoTi、CoZr 和 CoHf)也具有这种强度的反常变化(见下节),但不包括 FeTi 以及铝化物 NiAl、CoAl 和 FeAl,即由正常的强度温度关系向非正常行为的转变明显是与每个原子的价电子临界数目有关(Takasugi 等,1991e)。已详细讨论了这些形状记忆合金力学行为的一般特性、变形和相变的相互作用,并论述了涉及工艺过程的热力学和动力学问题(Delaey 等,1974;Krishnan 等,1974;Warlimont 等,1974;Hornbogen,1991)。

制造 NiTi 合金是困难的,若要得到优良的性能就必须十分仔细地控制工艺过程(Van Humbeek 和 Delaey,1989;Hodgson,1990)。因为 Ti 的活性大,NiTi 必须在真空中或氩气保护下熔炼,通常采用真实感应熔炼、等离子弧熔炼、电子束轰击熔炼。NiTi 可以热加工。由于它的加工硬化率极高在低温下加工很困难,因此冷轧和机加工等都要求中间退火。通过加 B 合金化可以解决具有高转变温度的(Ni,Pd)Ti 合金的延性问题(Yang 和 Mikkola,1993)。此合金用熔焊、铜焊、锡焊连接是困难的。NiTi 合金在具有极好的形状记忆行为的同时还有极好抗蚀性能,其抗蚀性可与不锈钢相比,因此它是唯一可以作为人体植人材料的形状记忆合金(Van Humbeek 和 Delaey,1989)。近来,NiTi 还用做 Al 基复合材料中的增强相,由于 NiTi 的形状记忆效应使复合材料得到了一个附加的强化效果(Furuya 等,1993;Yamada 等,1993)。

11.4.4.3 FeTi,CoTi,CoZr 和 CoHf

B2 结构的 FeTi 是用做贮氢材料和相关用途的最有希望的金属间化合物之一(Reilly,1979;Nathrath,1986;Lynch,1991)。溶解的氢促使了亚结构的形成,其中 B2 结构变成斜方结构,即形成一种稳定的氢化物,此过程是可逆的(Somenkov 和 Shilstein,1979;Reilly,1979)。含过量 Ti 的 FeTi 比化学计量成分的 FeTi 更容易与氢化合,因为 Ti 起着吸收氢和释放氢时的催化作用(Sicking 和 Jungblut,1983;Amano 等,1984)。包括氧化物在内的第二相缩短了氢化的孕育期(Nagai 等,1987;Amano 等,1983),然而室温下氧会沾污 FeTi 的表面(Schlapbach 等,1979)。有人从理论上研究了 FeTi 的电子结构(Bose 等,1991)。CoTi 用做贮氢材料也是令人感兴趣的(Izumi,1989),三元化合物(Fe、Co)Ti(Boulghallat 和 Gerard,1991)和(Fe、Ni)Ti 也是如此(Bershadsky 等,1991),它们都比二元合金具有更优良的贮氢性能。

·p.727·

详细研究了 CoTi 的塑性变形行为,因为 B2 相 CoTi、CoZr 和 CoHf 的屈服强度随温度的变化是反常的,和 NiTi 一样,但是 FeTi 和铝化物 NiAl、CoAl 和 FeAl 不是如此(Nakamura 和 Sakka,1988;Takasugi 和 Izumi,1988;Takasugi 等,1990c,1991a,e;Yoo 等,1990;Yoshida 和 Takasugi,1991,b)。和 NiAl 的情况一样,CoTi 在低温和中等温度下借助〈100〉位错产生滑移,而在较高温度(高于峰值温度)下也观察到〈111〉位错的激活(Takasugi 等,1992b)。有人测定了 CoTi 的弹性模量(Yasuda 等,1991b)。由屈服强度随温度发生反常变化(NiTi、CoTi、CoZr、ZrHf 属于此类)到随温度发生正常变化(FeTi 和铝化物 NiAl、CoAl、FeAl 属此类)的这一转变与每个原子的价电子数目的变化有关,也就是与原子键合的变化有关,但是对这个问题的了解尚不完全清楚(Yoo 等,1990;Takasugi 等,1991e,1992b)。虽然 CoTi 和 CoSi 都是无磁的,但是用 CoSi 使 CoTi 合金化生成的 $L2_1$ 结构的 Heusler 型化合物 Co_2TiSi,具有强的铁磁性,其居里温度远高于室温(见 11.4.5 节)。

11.4.4.4 FeCo

FeCo,特别是加入 2%V 的 FeCo,广泛用做具有高饱和磁感应的软磁材料,例如电磁铁的电极接头,有关的合金通常称为 Permendur 合金(Chen,1961;Kouvel,1967;Dietrich,1990)。这些合金也具有高的正磁致伸缩系数。因而可用于声纳转换器和极精确的定位装置。

B2 结构的 FeCo 只有在 730℃以下才是稳定的,且有一个很宽的均相区(Massalski 等,1990)。在 730℃有一个有序无序转变,由 B2 转变为 A2(b.c.c.),体积变化为 0.2%。在 985℃左右,A2 结构进一步转变为 A1(f.c.c.)结构(Buckley,1975)。有序化转变是非均匀的或者是均匀的,这取决于温度(Cahn,1993)。详细研究了此合金的有序化过程,并用模拟计算法分析了二元 Fe-Co 相图和三元 Fe-Co-Al 相图的热力学(Rajkovic 和 Buckley,1981;MST 第 5 卷中 Inden 和 Pitsch 所写的有关章节)。加入合金元素影响有序化的动力学,特别是用 2at%V 合金化,可明显降低有序化速度,这样就使得合金在高温下的无序结构可以通过淬火保留到低温。要指出,V 的加人量超过 2%将使合金发生分解,这在

Fe-Co-V相图中可以看出(Mahajan 等,1974;Raynor 和 Rivlin,1983)。用 Cr 合金化对有序化动力学产生更大的影响(Alekseyev 等,1977)。低于有序化的临界温度,平衡状态的长程有序度连续增加,由 730℃时的 0 增加到 500℃时的 0.9,在低温时循渐近线变化到 1,相当于完全有序化(Stoloff 和 Davies,1964)。

• p. 728 •

广泛地研究了 FeCo 的力学行为,因为由有序无序转变过程可以直接研究有序化对力学性能(包括蠕变、疲劳和断裂)的影响(Stoloff 和 Davies,1964;Boettner 等,1966;Jordan 和 Stoloff,1969;Marcinkowski,1974b;Pitt 和 Rawlings,1983;Kawahara,1983a,c;Delobelle 和 Oytana,1983;Müller,1986;Stoloff 等,1992;Zhao 等,1993)。室温下 FeCo 是延性的,有 15%的均匀伸长率,最后有缩颈。即从高于有序化温度淬火后合金是无序状态,而在低于有序化温度退火后是有序状态,合金只有很小的延性,伸长率为 5%,无缩颈(Stoloff 和 Davies,1964)。因此,在有序状态冷轧是困难的(Müller,1986)。而且,室温下 FeCo 会发生氢脆(Liu 和 Stoloff,1993)。

FeCo 在室温下的塑性变形是借助〈111〉超位错的运动,此超位错是成对的超偏位错(Baker 和 Munroe,1990;Yamaguchi 和 Umakoshi,1990)。随着有序度的减小其流变应力增加,也就是随温度的升高流变应力增加,在大约 700℃时达到最大值,此时正好低于有序化温度,FeCo 只是部分有序(Stoloff 和 Davies,1964)。这一现象是由于超位错的超偏位错不成对引起的,因为偶合力随无序的增加而减小。在流变应力为峰值的温度下可以观察到通常的软化,这是由于热激活引起的。换言之,FeCo 也像其它某些金属间化合物一样,其流变应力与温度的关系是反常的正温度关系,然而这与位错的特殊结构无关,(如同 Ni_3Al 的情况一样),但是它与原子的不完全有序有关,也就是和结构的变化有关。

有序的 FeCo-2V 合金能更均匀地变形,在所有温度下其应变硬化速率都高于无序的 FeCo-2V(Jordan 和 Stoloff,1969)。屈服应力和破断应力与晶粒尺寸的关系可以用 Hall-Petch 关系描述。有序化可改善疲劳抗力,而受环境的影响很小(Boettner 等,1966;Stoloff 等,1992)。加入第四组元 Ni 可以增加延性,这是因为改变了显微组织。通过形变热处理可进一步改善延性,这样可以得出一个延性与晶粒尺寸或亚晶粒尺寸的 Hall-Petch 型的关系(Pinnel 等,1976;Pitt 和 Rawlings,1983),甚至冷轧也能降低脆性(Kawahara,1983c)。在有序状态下,成分偏离化学计量能明显降低脆延转变温度,也降低了有序化的临界温度,导致了配位无序。(Konoplev 和 Sarrak,1982)。除了 V 和 Cr 合金化会减慢有序化的速度外,用 Nb,Ta,Mo,W 和 C 都对冷加工性能产生有利影响,而 Be,Ti,Zr,Mn,Cu,Ag,Au,B,Al 和 Si 都没有作用(Kawahara,1983a,b)。对这些作用的物理本质尚不了解。

最后要指出,Fe 和 Co 用贵金属合金化,生成一种 $L1_0$ 结构的 FePt,CoPt 和 FePd,它们是一种四方畸变的有序的 f.c.c. 结构(见图 11-1)。这些相对于用做永磁材料有重要意义,特别是 CoPt 在部分有序状态下使用更有优越性,因为它各向同性、延性好、易机加工、抗腐蚀、耐高温(Jellinghaus,1936;Kouvel,1967;Chin 和 Wernick,1986;Fiepke,1990;Leroux 等,1991;Watanabe,1991)。然而,现在使用的 CoPt 合金磁铁很少,因为这些合金已被磁性极好的稀土永磁合金所代替。

• p. 729 •

11.4.5 Heusler 型相

典型的 Heusler 型合金是 Cu_2AlMn 和 Cu_2SnMn(Dwight,1967;Kouvel,1967)。这些内容将在11.6节中阐述。它们的特点是:组成元素不是铁磁性的,而形成的合金呈铁磁性。这些相具有 $L2_1$结构,它是从 B2结构产生的(见图11-1)。还有一系列其它的三元相也是如此(Dwight,1967)。

突出的例子是 Ni_2AlX 和 Co_2AlX 相,X=Ti,Zr,Hf,Nb,Ta。对这些相在高温下应用是令人感兴趣的,对其中一些相的高温变形行为已进行了研究(Strutt 等,1976;Umàkoshi 等,1985,1986;Sauthoff,1989;Takeyama 等,1991)。特别是用 Ni_2AlTi 增强 NiAl(参阅11.4.3.6节结构材料部分),Ni_2AlTi-NiAl 两相合金的蠕变抗力高于单相 NiAl,甚至高于 Ni_2AlTi,达到了高强度 Ni 基高温合金的水平(Polvani 等,1976)。它具有高强度的同时具有脆性,至今仍阻碍有关材料的开发。只是在最近,由于改善了延性,Ni_2AlTi-NiAl 合金才被认为是一个比较有希望的合金系(Pak 等,1988)。

11.4.6 Ni-Mo 相

在 Ni-Mo 二元系中已发现了几种金属间化合物(Brooks 等,1984)。最富 Ni 的相是 Ni_4Mo,它是体心正方 Dla 结构,只在包析[1]分解温度(大约880℃)以下才是稳定的。在这种结构中能以各种不同途径产生原子的有序分布,这就产生了一种具有不同畴界面的磁畴结构。Ni_3Mo 属斜方晶系,在910℃以下是稳定的。然而该相也能形成亚稳定的正方 $D0_{22}$ 结构,三铝化物 Al_3Ti 及有关相亦为此种结构(见11.3.3节)。NiMo 是另一个斜方晶系的相,它在1362℃发生包晶反应而分解。最后还有一个亚稳定的斜方结构的 Ni_2Mo,它是有序化时形成的一种中间相。

这些相对于有关 Ni 基合金的合金化有普遍意义,因为 Mo 是高温合金中的一个重要的合金元素,已从实验和理论两方面研究了相应的多元相图(Brooks 等,1984;Chakravorty 和 West,1986;Kodentzov 等,1988;Enomoto 等,1991),特别是关于和铝化物 Ni_3Al 形成的平衡图,这是研制出新型铝化物的基础(见11.4.1节)。

有特殊意义的是 Ni_4Mo,因为自从本世纪30年代初以来,成分大致和 Ni_4Mo 相当(20%Mo),并进一步添加 Fe,Cr,C 等元素的 Ni-Mo 合金就具有工业意义,这是由于它们在无氧环境中有极好的抗蚀性能、在高温下有高的强度,例如 Hastelloy B 合金(Brooks 等,1984)。在这些合金中,从高于900℃的温度慢冷可以形成有序的 Ni_4Mo,或者在500—850℃时效也可以形成,合金中 f.c.c. 固溶体是稳定的。

·p. 730·

在 Ni-Mo 合金中形成 Ni_4Mo 会使合金产生硬化和脆化(拉伸时),并产生沿晶断裂。在压缩时,这些脆性的合金仍然可以塑性变形,此外,有序的 Ni_4Mo 单晶甚至在拉伸时也表现有明显的延性(Brooks 等,1984;Kao 等,1989)。有人测定了有序 Ni_4Mo 的物理性质,详细研究了它的变形行为(Brooks 等,1984)。Ni_4Mo 的力学性能对显微组织敏感。对于这些 Ni-Mo 合金,可以通过冷却和时效时的分解动力学和有序化反应,控制产生的显微组

---

1) 原文误为包晶。——译者注

织(Brooks 和 Cao,1992;Cahn,1992)。低于化学计量成分的有序 Ni_4Mo 所具有低延性,可以用 B 微合金化而获得明显改善;而对于化学计量成分的相,B 的作用很小(Tawancy,1991)。

11.5 铁铝化合物和有关的相

根据 Fe-Al 二元相图,对 Fe-Al 相有一个综合评述(Massalski 等,1990)。熔点大约为1150℃的富 Al 相($FeAl_3$)对铝合金有意义,在此不作讨论。其余的 Fe_3Al、FeAl 和有关的相被选作为新材料进行开发,因为它们具有优良的物理、力学和化学性能,这就是下而要讨论的内容。

11.5.1 Fe_3Al

Fe_3Al 是在固态下的冷却过程中经过有序反应而形成的。这个反应过程是从 b.c.c. 的无序固溶体(它在800℃以上稳定)首先转变成具有 B2结构的 FeAl 相(它在800—550℃之间稳定,FeAl 是11.5.3节的内容),然后转变成为具有 $D0_3$结构的 Fe_3Al(见图11-1)。这个有序化的临界温度比熔点低得多(Massalski 等,1990),表明和镍铝化合物相比,Fe_3Al 中异类原子之间的结合力低得多。为了确定 Fe-Al 相图中 Fe_3Al 存在的范围和平衡,从理论上和用实验方法对这个有序化过程及其动力学进行了详细的研究(Köster 和 Gödecke,1980;Gödecke 和 Köster,1985;Wachtel 和 Bahle,1987;Inden 和 Pepperhoff,1990;Vennegues 等,1990;Maziasz 等,1993;MST 第5卷中由 Inden 和 Pitsch 所写的有关章节)。最近发现在有序化过程中有一个过渡的 B32相(Gao 和 Fultz,1993)。在富 Fe 侧,有一个 Fe_3Al 和 b.c.c. Fe(Al)固溶体之间的两相平衡,Fe(Al)固溶体是短程有序的。在富 Al 侧,有一个由 $D0_3$结构的 Fe_3Al 转变到 B2结构 FeAl 的二次有序转变,没有两相平衡。近来在中子散射试验结果的基础上对一般认为有 $D0_3$/B2转变的相图提出了疑问(Hilfrich 等,1991),然而对这个问题的看法仍有分歧(Inden,1993)。在二元合金中有序化的临界温度约为550℃(Massalski 等,1990),用第三组元合金化,特别是用 Cr,Mo,Mn,Ti 或 Si 合金化,可以使临界温度往高温移动达250℃之多(Mendiratta 和 Lipsitt,1985;Fortnum 和 Mikkola,1987;Longworth 和 Mikkola,1987;Prakash 等,1993)。

·p. 731·

Fe_3Al 中易形成热空位,这是由于形成焓低,它甚至比原子迁移焓还低,因此其热平衡空位浓度比 Ni_3Al 和纯金属都高(Schaefer 等,1990,1992)。由研究有序化动力学测得的扩散激活能随 Al 含量不同发生很大的变化(Vennégues 等,1990)。近来已测定了 B、Ni、V 和 Ti 在 $D0_3$结构的 Fe_3Al 或 B2结构的 FeAl 中的扩散系数(Hasaka 等,1993a,b)。

Fe_3Al 具有很高的导磁率,因此它可用做磁性材料(Nachman 和 Buehler,1954)。用 Si 替代部分 Al 可以改善 Fe_3Al 的磁性能,并且不改变合金的晶体结构,于是在 F_3(Al,Si)的基础上开发出了 Sendust 合金,这种合金广泛用做录音机中的磁头材料(Yamamoto 和 Utsushikawa,1977;Yamamoto,1980;Watanabe 等,1984;Brock,1986)。

除了作功能材料之外,现在 Fe_3Al 也被考虑用做结构材料,因为它不仅比类似的铁合金的强度高,而且在氧化和含硫的气氛中有高的抗腐蚀性能(McKamey 等,1991)。应用方

面存在的问题是在室温下延性低,在有序化温度以上强度下降。

已经详细研究了 Fe_3Al 的塑性变形(包括孪生),也详细研究了原子的有序排列对强度和延性的影响(Marcinkowski 和 Brown,1961;Stoloff 和 Davies,1964,1966;Morgand 等,1968;Leamy 和 Kayser,1969;Marcinkowski,1974a;Hanada 等,1981a,b;Park 等,1991;Ehlers 和 Mendiratta,1984;Schröer 等,1991;Shindo 等,1991)。Fe_3Al 的延性还对预加工工艺敏感(McKamey 和 Pierce,1993),塑性变形可使长程有序度降低(Dadras 和 Morris,1993)。Fe_3Al 还有一个特性是流变应力随温度发生反常变化,在稍低于有序化温度由于产生了部分无序,流变应力达到一极大值。这一现象被认为是由于有序度降低的缘故。与11.4.4.4节中讨论过的 FeCo 的情况相同。但是新的研究结果表明,屈服应力与温度之间的反常关系是由于位错运动与温度的关系复杂(Schröer 等,1993)。已经测定了 Fe_3Al 和 Fe_3(Al、Si)的位错能量和线张力以及弹性模量(Kötter 等,1989)。在特定的试验条件下,Fe_3Al 变形产生伪弹性和形状记忆效应(kubin 等,1982;Nosova 等,1986)。

用 Ni 和 Cr 合金化以改善 Fe_3Al 的延性已取得成功(Horton 等,1984;Morris 等,1993a)。通过形变热处理产生大量的 B2相,使合金的强度和延性得到很好的组合(Sun 等,1993)。如果加入的合金元素超过溶解度极限,就会产生第二相沉淀(例如具有立方 $L2_1$结构的 Heusler-型相,或者具有六方 C14结构的 Laves 相),可以利用这种沉淀相来改善 Fe_3Al 的强度(Dimiduk 等,1988;Ranganath 等,1991;Maziasz 和 Mc-Kamey,1992)。相应的 Fe-Al-Ni 合金与 NiAl 基的 Ni-Fe-Al 合金是密切相关的,后者已在11.4.3.6节中讨论(结构材料部分)并提出了有关的材料开发内容。

·p.732·

考虑到作为结构材料应用,研究了 Fe_3Al 的蠕变(Lawley 等,1960;Davies,1963a;Prakash 等,1991b),疲劳(Fuchs 和 Stoloff,1988;Prakash 等,1991b;Castagna 和 Stoloff,1992;Stoloff 等,1993),断裂(Sainfort 等,1963;Horton 等,1984;Mendiratta 等,1987a;Shan 和 Lin,1992)以及抗氧化性能,包括对 Fe_3Al 基合金和 Fe_3Al 基复合材料的这些性能的研究(Cathcart,1985;DeVan,1989;Tortorelli 和 DeVan,1992;Nourbakhsh 等,1993)。Fe_3Al 的延性对环境极为敏感,即周围环境存在有害物质时,Fe_3Al 易发生环境脆性(McKamey 和 Liu,1990;Kasul 和 Heldt,1991;McKamey 等,1991;Sanders 等,1991;Liu,1992;Hippsley 和 Strangwood,1992;Shan 和 Lin,1992;Vyas 等,1992;Lin 等,1992;Castagna 等1993;Stoloff 和 Duquette,1993)。即使很低的水蒸气分压也足以产生脆性(McKamey 和 Lee,1993)。只有那些含 Al 量低,不发生 $D0_3$结构长程有序化的合金,才不会产生环境脆性(Sikka 等,1993b)。尽管提到了 Fe_3Al 的这些不足,但是这种铁铝化合物仍具有很大的工业意义,已经开始对各种合金进行开发,通过成分优化和形变热处理改善力学性能(Liu 等,1990;Esslinger 和 Smarsly,1991;Baker 和 George,1992;Liu 和 Kumar,1993;Viswanathan 等,1993;Sikka 等,1993a)。最近已生产出一种用 Al_2O_3颗粒增强的 Fe_3Al 基复合材料,这种材料具有高强度,抗氧化的特点,并有足够的延性(Suganuma,1993)。

制造 Fe_3Al 的工艺方法有粉末冶金和铸锭冶金两种,铸锭冶金又包括电弧熔炼、真空电孤重熔、在空气或真空中感应熔炼和电渣重熔。对这些方法都已作过研究(Sanders 等,1991;Sikka 等,1991,1993a;Sikka,1991;Gieseke 等,1993)。这些研究工作的目标是将合

金应用于汽车排气系统和耐热元件，这些工作都已接近商品化。另一些可能的用途是发电厂的蒸汽涡轮圆盘和过热装置的管子，煤气化工厂中的热气过滤器及一些化工设备。近来有人研究了 Fe_3Al 的燃烧合成，这是加入了 SiC 做成复合材料，由于 Fe_3Al 抗腐蚀、耐磨，已推荐用这种材料做结构钢的涂层(Wright 等，1993)。

11.5.2 Fe_3AlC_x 和有关的相

在 Fe_3Al 中溶解 C 则生成所谓的 K 相，通常简写成 Fe_3AlC_x，$x \approx 0.66$(Huetter 和 Stadelmaier，1958；Goldschmidt，1967a，1969；Nowotny，1972b)。在相图上有一个均相区，相当于 $Fe_{3-y}-Al_{1+y}C_x$，$-0.2<y<+0.2$，$0.42<x<0.71$(Andryushchenko 等，1985；Palm，1990)。Fe_3Al 的晶体结构 $L'1_2$ 与 Ni_3Al 的 $L1_2$ 结构有关，因为在这个相中 Fe 原子和 Al 原子占据了一个 $L1_2$ 亚点阵的位置，而 C 原子占据 $L1_2$ 单胞的中心(见图11-1)。因此它可以看做是一个金属间化合物 $L1_2$ 相，该相是通过填隙原子 C 而稳定的。另一方面，它又是一个填隙式化合物，通常把它看做是具有相当于钙钛矿型结构 $E2_1$ 的复杂碳化物(取 $x=1$)。Fe_3AlC_x 硬而脆，在相图上，它有一个相当大的均相区，还不了解有些什么转变，而且 Fe_3AlC_x 是非铁磁性的——这与 Morral(1934)、Huetter 和 Stadelmaier(1958)发表的资料相反(Löhberg 和 Schmidt，1938；Parker 等，1988)。

·p. 733·

为了了解 Fe_3AlC_x 与 Fe 固溶体的相平衡，以及 Fe_3AlC_x 与石墨的相平衡，最近研究了 Fe-Al-C 相图的富 Fe 角(Palm，1990)。结果发现，大约在1400℃ Fe_3AlC_x 熔化，而且熔点与成分有关。随着温度的降低，它在三元相图中的存在范围向 C 含量高的方向移动，这就使得制取单相 Fe_3AlC_x 很困难。

最近另一方面的工作是针对 Fe_3AlC_x 的力学行为(Jung 和 Sauthoff，1989b；Wunnike-Sanders，1993)，可以看到，Fe_3AlC_x 的变形行为与溶解了 C 的 Ni_3Al 的变形行为相似，这一点是预料到的，因为二者有相似的结构。Fe_3AlC_x 中 C 含量的变化导致 α-Fe 或石墨的沉淀，二者都对变形行为即流变应力产生影响，使得蠕变抗力和脆延转变温度按照下列顺序增加：$Fe_3AlC_x+\alpha$-Fe，Fe_3AlC_x，Fe_3AlC_x+石墨。因此通过优化成分和相分布，开发出有实用意义的合金是有一定希望的。随变形速度增加，断裂韧性提高，这表明存在有环境脆性(Vehoff，1993)。

最后，注意到在其它合金系中用碳或者用氧合金化也形成这种钙钛矿型相，而且可以考虑将这些相用于强化金属间化合物合金(Goldschmidt，1967a；Nowotny，1972b；Kassem 和 Koch，1991；Ellner 等，1992；Nemoto 等，1992)。最近已制备出强度和延性的综合性能好的 $Co-Co_3AlC$ 复相合金(Hosoda 等，1993)。

11.5.3 FeAl

FeAl 与 NiAl(见11.4.3节)密切相关，因为这两个相都是 B2结构，而且完全互溶(Bradley 和 Taylor，1938；Bradley，1951；Baker 和 Munroe，1990)。然而 FeAl 和 NiAl 不同，它没有固定的熔点，它的熔化温度也较低，这表明 FeAl 的稳定性较低，原子间的结合强度也较低。在11.5.1节中已讨论了 Fe-Al 二元相图以及和 Fe_3Al 的相平衡。应当注意到根据物理性能的变化所提出的 Fe-Al 二元相图中 B2相存在范围的那一部分(Köster 和

Gödecke，1980；Gödecke 和 Köster，1985，1986）。然而这些变化与晶体对称性和原子有序度的变化是无关的，因此，有关 B2相区的这一部分仍不是十分清楚。

·p. 734·

详细研究了 Fe_3Al 的密度(Baker 和 George，1992)，用量子力学，从头计算从理论上和实验方面详细研究了它的弹性行为(Marcinkowski，1974a；Harmouche 和 Wolfenden，1985，1986；Gödecke 和 Köster，1986；Fu 和 Yoo，1991，1992a；Yoo 和 Fu，1991)，点缺陷(Paris 等，1975；Ho 和 Dodd，1978；Koch 和 Koening，1986)和扩散(Hagel，1967；Cheng 和 Dayananda，1979；Akuezue 和 Whittle，1983；Bakker，1984；Vogl 和 Sepiol，1994)。对 FeAl 所作的更多的工作是针对力学性能，特别是强度和延性(Sainfort 等，1963；Morgand 等，1968；Marcinkowski，1974a；Crimp 等，1987；Baker 和 Munroe，1990；Baker 等，1991；Lefort 等，1991；Nagpal 和 Baker，1991；Prakash 等，1991b，Tassa 等，1991；Baker 和 Nagpal，1993)。特别是对位错行为进行了分析(Strutt 和 Dodd，1970；Marcinkowski，1974a；Umakoshi和 Yamaguchi，1980；Mendiratta 等，1984；Rudy 和 Sauthoff，1986；Mendiratta 和 Law，1987；Feng 和 Sadananda，1990；Munroe 和 Baker，1991；Takahashi 和 Umakoshi，1991)。特别报道了只在高温下发生的〈100〉滑移(这是 NiAl 的特征)，而〈111〉滑移则在较低温度下可以观察得到，随 Al 含量降低，发生这种〈111〉滑移的温度升高(Yamagata 和 Yoshida，1973；Umakoshi 和 Yamaguchi，1980，1981；Mendiratta 等，1984)。〈100〉位错是简单的全位错，面〈111〉位错是一个超位错，它是包含了两个偏位错中间夹有一个反相畴界(APB)，反相畴界能对超位错能量产生影响，根据量子力学，从头计算，它随 Al 含量降低面减小(Freeman 等，1991)。对于偏离化学计量成分的 FeAl，大约在450℃，由〈111〉滑移转换成〈100〉滑移，并与屈服强度的峰值和延性降低相关连(Xiao 和 Baker，1993；Guo 等，1993；Yoshimi 和 Hanada，1993)。

注意到化学计量成分的 FeAl，在低温下其强度和硬度没有达到一最小值，这与同晶型的 NiAl 和 CoAl 相反(参阅11.4.3.3节)，对此尚不了解是什么原因(Westbrook，1956；Crimp 和 Vedula，1991)。近来发现，随着空位浓度增加其室温硬度增加，而空位浓度是随 Al 含量增加而增加的(Al 含量增加直到化学计量成分)(Chang 等，1993)。根据理论的从头计算，对于聚集空位团，空位形成能很可能是低的(Fu 等，1993a)。

低温下压缩，单晶 FeAl 有一些延性，对拉伸时的延性如何尚不了解(Yamagata 和 Yoshida，1973；Baker 和 Munroe，1990)。化学计量成分的多晶 FeAl，在低温下拉伸和压缩一样，其延性实际上为零，这又和 NiAl 不同。但 Al 含量降低延性增加，即偏离化学计量成分时延性增加(Baker 和 Gaydosh，1987；Mendiratta 等，1987b；Schmidt 等，1989)。应当着重指出，资料中报道的有关偏离化学计量的 FeAl 的延性，只是在完全退火的试样中得到的，也就是说，在低温变形之前要退火，并用很慢的冷却速度冷却(Schmidt 等，1989；Nagpal 和 Baker，1990a)。推测这种现象是由于保留了过量的空位，这就会增加硬度和屈服强度同时降低延性，而且在高温退火后以正常速度冷却，空位浓度是不平衡的(Schmidt 等，1989；Nagpal 和 Baker，1990a；Crimp 和 Vedula，1991；Kong 和 Munroe，1993；Baker 和 Nagpal，1993)。空位的平衡看来是一个非常慢的过程，因此为了使偏离化学计量成分的 FeAl 产生延性，推荐在400℃左右退火数百小时(Nagpal 和 Baker，1990a)。

·p. 735·

由 FeAl 和 NiAl 之间的相同和不同之处，又提出了一些问题，强度和原子键合特性是如何随成分变化的？这些变化与观察到的力学行为的变化有何关系？尽管对这些 B2结构的铝化物的电子分布有了进一步的了解，但是没有发现强度与原子键合特性之间，以及与力学行为之间存在简单关系（Schultz 和 Davenport，1992），这就意味着可能没有这种简单关系。

为了改善力学性能，已用各种元素对 FeAl 进行合金化（Munroe 和 Baker，1990；Lefort 等1991；Prakash 等，1991a，b；D. Li 等，1993）。已开始用 Ni 合金化来开发有希望的合金，这个内容在11.4.3.6节已经讨论过。要指出，上面提到的高温下发生的从〈111〉滑移转变为〈100〉滑移，也会由于 Ni 的合金化而受到影响（Patrick 等，1991）。用 B 微合金化明显提高 FeAl 的强度和韧性，而脆延转变温度只稍微降低（Crimp 和 Vedula，1986；Webb 等，1993b；Schneibel 等，1993b；Baker，1993）。

FeAl 容易发生环境脆性，即它的延性对试验环境敏感（Liu 和 George，1991；Liu 等，1991；Lynch 等，1991；Shea 等，1991；Klein 和 Baker，1992；Schneibel 和 Jenkins，1993；Nagpal 和 Baker，1991；klein 等，1993）。这种脆化作用是由于在 FeAl 中裂纹尖端溶解有氢，并且当变形速度增加到足够程度时，脆化作用减小。（Nagpal 和 Baker，1991；Liu 和 George，1991；Liu 等，1991；Lynch 等，1991；Shea 等，1991；Klein 和 Baker，1992；Schneibel 和 Jenkins，1993；Schneibel 等，1993b）。已成功地采用弥散相来强化 FeAl，并已着手开发相应的颗粒增强复合材料（Mendiratta 等，1987b；Moser 等，1990；Decamps 等，1991；Kumar，1991；Prakash 等，1991b；Baker 和 George，1992；Schneibel 等，1992b；Xu 等，1993）。

除了强度和延性以外，还研究了 FeAl 的蠕变，这个问题已经在11.4.3.4节中和 NiAl 一起进行了讨论。有关断裂问题，用量子力学从头计算从理论和实验两方面进行了研究（Baker 和 Gaydosh，1987；Baker 等，1991；K. M. Chang 等，1992；Prakash 等，1992；Yoo 和 Fu，1992；Schneibel 和 Jenkins，1993），还研究了疲劳（Prakash 等，1991b；Stoloff，1992），以及在大多数情况下是氧化的腐蚀问题（Cathcart，1985；Schmidt 等，1989；Smialek 等，1989，1990a；Nesbitt 和 Lowell，1993）。从已报道的优良性能和相当低的密度来看，FeAl 被认为有可能用做高温结构材料，相应的制造工艺的开发采用了铸锭冶金和粉末冶金两种方法（Stephens，1985；Vedula 等，1985；Vedula 和 Stephens，1987a，b；Vedula，1989、1991；Liu 和 Kumar，1993）。从已发表的结果看，FeAl 是很有希望的，已经确定了 FeAl 合金的成分，例如焊接性好的合金（Maziasz 等，1992）以及在有腐蚀性气体的环境中具有高抗蚀性和耐磨性的合金（Magnee 等，1991）。

·p. 736·

11.6 以铜为基的化合物相

各种铜基金属间化合物是许多 Cu 合金——特别是青铜（Cu-Sn 合金）和黄铜（Cu-Zn 合金）——的主要组成部分。自从有冶金术以来，就使用了这些金属间化合物（Gmelin-Institut，1955；Westbrook，1977；Flinn，1986），举例于表11-1。根据基本性能，评述了各种 Cu-Sn和 Cu-Zn 相（Schubert，1967；Dwight，1967；Guillet 和 Le Roux，1967；Hagel，1967）。

用第三组元合金化，得到数量更多的相。一个突出的例子是 Heusler 型相 Cu_2MnAl 和 Cu_2MnSn，均为 $L2_1$结构（见图11-1），虽然这些相的组成元素是无磁性的，但这些相均为铁磁性（Dwight，1967；Kouvel，1967）。Cu_2MnAl 基合金在本世纪初用做水果刀（Heusler，1989）——见表11-1。另一个类似铜相的化合物是 Ni_2CuSn，它具有 $L2_1$结构或 $D0_3$结构，被考虑作为结构材料（Kratochvil，1990；Kratochvil 等，1992）。

对一些二元和三元相进行了研究，在很大程度上是由于它们具有特殊的物理或力学性能。其中特别感兴趣的是 CuZn、$Cu_{\approx 1+1.3x}Zn_{\approx 1-2.3x}Al_x$ 和 $(Cu、Ni)_3Al$。Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni形状记忆合金就是以这些相为基础的。这是下一节的内容。此外，将论述 Cu-Au 相（Cu_3Au 和 CuAu）和 Cu-Sn 相（Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5），这些是牙齿修复材料 Cu-Au 合金和汞齐的重要组成部分。

11.6.1 CuZn

金属间化合物 CuZn 是 β 黄铜的主要的或唯一的组成相。高温下，它是 A2结构，低温下为 B2结构，即在460℃左右有一个有序无序转变（Flinn，1986；Massalaski 等，1990）。它的单相区——较高温度下（约在40至50at%Zn 之间）——对温度敏感，在中温下化学计量50at%Zn 的合金在单相区之外。已经用这一有序无序转变来研究有序化的影响，例如对弹性行为（Westbrook，1960a；Guillet 和 Le Roux，1967）、扩散（Girifalco，1964；Hagel，1967；Wever 等，1989；Wever，1992）、再结晶（Cahn，1991）和硬度（Westbrook，1960a）等的影响。

根据变形的滑移机构，详细分析了 B2结构的 CuZn 的变形行为（Rachinger 和 Cottrell，1956；Fleischer，1988；Baker 和 Munroe，1990）。测定了位错能和反相畴界能，此二者都是控制滑移特征的（Marcinkowski，1974a，Beauchamp 等，1992；Beauchamp 和 Dirras，1993）。这种变形行为的一个特点是屈服应力随温度发生反常的正的变化，这也是在其它的金属间化合物中已经看到的一种特性。首先观察到了 CuZn 的这一特性并且进行了分析，这样就对屈服应力随长程有序度的变化有所了解（Brown，1959；Saka 等，1985；Dirras 等，1992；Matsumoto 和 Saka，1993）。随温度升高，有序度连续降低，一直到无序的临界温度为止，并发生从 B2有序结构到 A2无序结构的二次有序化转变。在无序的临界温度以下，屈服应力相应地达到一极大值。除了屈服强度之外，还详细研究了蠕变（Westbrook，1960a；Stoloff 和 Dovies，1966；Strutt 和 Dodd，1970；Delobelle 和 Oytana，1983；Hong 和 Weertman，1986）、热变形工艺（Padmavaradhani 和 Prasad，1991）和循环变形（Kawazoe 等，1989）。

·p. 737·

除了发生有序无序转变外，B2态的 CuZn 在以足够快的速度冷却后，能发生马氏体转变（Ahlers，1986）。根据成分的不同，即电子浓度的不同，可形成各种类型的马氏体（这些马氏体的区别是它们的密排面的堆垛顺序不同）。这种马氏体转变与弹性剪切常数的一个特别低的值有关，此弹性剪切常数与温度是反常的、正的关系（Verlinden 和 Delaey，1988a）。有序的 B2 CuZn 的马氏体转变可由外部的弹性应力诱发，这就使得在晶粒尺寸不太小的材料中产生形状记忆效应（Schroeder 等，1976）。详细讨论了这些形状记忆合金的特性，包括晶体学、显微组织、热力学、动力学和宏观力学性能，同时阐明了用途（Delaey 等，1976；Krishnan 等，1974；Warlimont 等，1974；Ahlers，1986；Van Humbeek 和 Delaey，

1989；Hornbogen，1991）。

11.6.2 Cu-Zn-Al 形状记忆合金

Cu-Zn-Al 形状记忆合金是 B2型 CuZn 相用 Al 合金化而获得的。得到的三元相的成分可近似写为 $Cu_{1+1.3x}Zn_{1-2.3x}Al_x$（Van Humbeek 和 Delaey，1989；Hodgson，1990）。Guertler 等作出了完整的 Cu-Zn-Al 三元相图(1969)。在高温下，此 Cu-Zn-Al 相的晶体结构是无序的 A2结构；冷却时，由于最近邻的有序化转变为 B2结构；进一步冷却，由于次近邻的有序化转变为 $L2_1$结构(Ahlers，1986；Wu 和 Wayman，1991)。应当着重指出，这些结构只在高温下稳定，而在室温下亚稳定。也就是说，如果在很低温度下退火，这些合金分解。

$L2_1$相可以发生马氏体转变，形成各种类型的马氏体，这是由于密排晶面的堆垛顺序不同而有不同的类型(Ahlers，1986)。已经详细分析了各种类型马氏体的晶体学和热力学稳定性(Bidaux 和 Ahlers，1992；Ahlers 和 Pelegrina，1992；Pelegrina 和 Ahlers，1992a，b；Saule 等，1992)。和 CuZn 中的情形一样，这种马氏体的稳定性与弹性的反常变化有关(Verlinden 和 Delaey，1988b)。可以看出，在一定的成分范围内不同类型的马氏体可以同时存在(Segui 等，1991)。在任何情况下，马氏体转变温度都对成分非常敏感(Van Humbeek 和 Delaey，1989；Hodgson，1990)，并且可能由于预先的热循环改变马氏体转变温度(Tadaki 等，1987)。特别是以 Mn 合金化的方法降低了马氏体转变温度。

·p.738·

如已经提到过的 CuZn 一样，对这些形状记忆合金的特点也已进行了详细讨论，包括晶体学、显微组织、热力学、动力学和宏观力学性能(Delaey 等，1974；Krishnan 等，1974；Warlimont 等，1974；Ahless，1986；Van Humbeek 和 Delaey，1989；Hornbogen，1991)。Cu-Zn-Al合金的一个特性是所谓的双向形状记忆效应，这是在冷却和加热时产生的可逆的形状变化(Stalmans 等，1992a，b，c)。这种效应是在被称为“训练”的特殊的形变热处理后马氏体转变和逆转变所引起的。

制备 Cu-Zn-Al 合金时没有什么工艺问题(Hodgson，1990)。通常这些合金用感应熔炼法生产。用各种掺杂剂使晶粒细化，以改善加工性能(Lee 和 Wayman，1986)。此外，为了得到细晶粒的材料，采用了粉末冶金工艺。这些合金在空气中易于热加工。随 Al 含量增加，冷加工性能降低。文献中阐述了用途(例如：Hodgson，1990；Hornbogen，1991)。

11.6.3 Cu-Al-Ni 形状记忆合金

Cu-Al-Ni 形状记忆合金以无序的 A2结构的金属间化合物相 Cu_3Al 作为基础，这就是通常所说的 β 相。它只在成分为71—82at%Cu 之间、温度为567—1049℃之间稳定(Murray，1985)。在567℃该相发生共析反应以如此缓慢的速度分解，以致可以通过在567℃以下冷却的办法保持该温度下的亚稳的 A2结构。在500℃左右，β 相发生有序反应，生成 DO_3结构的亚稳 β_1相。两个相都可以通过淬火发生马氏体转变，生成各种不同的马氏体相，生成的马氏体相的类型随 Al 含量和淬火速度而有不同(Murray，1985)。

Cu_3Al 可以用 Ni 合金化，而该相的转变特性不发生变化(见 Guertler 等1969年发表的 Cu-Al-Ni 三元相图)。由于生成热弹性马氏体，二元的 Cu_3Al 相和三元的 $(Cu,Ni)_3Al$ 相都有形状记忆效应(Otsuka 和 Shimizu，1970；Nagasawa 和 Kawachi，1971；Delaey 等，

1974)。由这种三元相开发出了成分为11—15wt%Al 和3—5wt%Ni 的 Cu-Al-Ni 形状记忆合金(Van Humbeek 和 Delaey,1989;Hodgson,1990)。最近详细讨论了 Cu-Al-Ni 合金中马氏体生成的晶体学(Shimizu 和 Tadaki,1992),也研究了热力学和动力学(Warlimont 等,1974;Zhou 和 Hsu,1991;Ortin 等,1992)。马氏体的变形模式包括各种孪生变形模式和应力诱发的转变(Ichinose 等,1991)。这种形状记忆效应是双向效应,也就是说,它是可逆的(Sakamoto 等,1991)。马氏体转变开始温度上限约为180℃,随 Al 含量增加,此温度急剧下降。而随 Ni 含量增加,此温度降低较少(Van Humbeek 和 Delaey,1989;Hodgson,1990)。

·p. 739·

在较高温度下 Cu-Al-Ni 合金比 Cu-Zn-Al 合金更稳定。从这方面看,这种合金是更好一些。然而,Cu-Al-Ni 合金中的第二相沉淀不能被抑制,使合金产生脆性,这种合金不能冷加工,只能热加工(Van Humbeek 和 Delaey,1989;Hodgson,1990)。为了改善力学性能,采用了形变热处理和加入微量合金元素——特别是 Mn、Ti 和 Zr。取得的显著效果是晶粒细化。根据 Hall-Petch 方程,晶粒细化可以提高断裂强度和断裂应变(Roh 等,1991)。事实上,已经发现沉淀的质点减小铸态晶粒尺寸,并且在退火时抑制晶粒长大(Ratchev 等,1993)。加入合金元素对转变和分解行为都有影响,在确定诱发双向效应的最佳条件时,这是应当考虑的(Eucken 等,1991;Hornbogen 和 Kobus,1992)。最近发现加入少量硼对延性有影响,对此已作了详细研究,包括转变行为和显微组织的研究(M. A. Morris,1991b,1992)。最后,注意到还有另一些类似的 Cu 基合金,它们也具有形状记忆效应(Delaey 等,1974)。Cu-Al-Mn 形状记忆合金是一个研究得较透彻的实例,快冷时该合金通过二阶段反应有序化。也就是说,首先无序的 A2结构转变为中间的 B2结构,然后再转变为最终的 $L2_1$结构(Guilemany 和 Peregrin,1992;Prado 等,1993)。

11.6.4 Cu-Au 相

在讨论固溶体中的有序化反应和原子有序对性能的影响时,Cu-Au 系是典型的范例(参考:例如 Schulze,1967;Honeycombe,1968)。在高于410℃时,Cu-Au 合金形成 Cu 与 Au 完全互溶的无序 A1 结构,而在较低温度下发生有序反应,随温度和成分变化,生成各种金属间化合物相,有一个宽的均相区(Okamoto 等,1987)。在富 Cu 侧,有众所周知的 $L1_2$结构的 Cu_3Au 相,它是这种晶体结构的一个典型的相,称为 Cu_3Au Ⅰ。在中温下,当偏离化学计量成分时形成 Cu_3Au Ⅱ 相,它是正方或斜方晶系。在任何情况下,Cu_3Au Ⅱ 结构都是通过等距离反相畴界(APBs)的引入由 $L1_2$结构产生的。这种结构通常称为长周期超晶格(LPS)。在等原子成分时,形成正方的 $L1_0$相 CuAu Ⅰ,在中温下又有一个斜方的 LPS,称为 CuAu Ⅱ。富 Au 相 Au_3Cu 和 Cu_3Au 一样是 $L1_2$结构。所有的相都由两相平衡彼此分开。

不但对合金的扩散行为(Wever 等,1989;Wever,1992)和空位的形成(Schaefer 等,1992)有了了解,而且对合金的弹性行为(Guillet 和 Le Roux,1967)也有了解。为了弄清楚原子有序的影响,详细研究了 Cu_3Au 的变形行为,特别是发现了有序化降低屈服应力,增大了加工硬化速率,同时仍保持高延性(Sachs 和 Weerts,1931;Vidoz 等,1963;Stoloff 和 Davies,1966)。反之,激烈的冷变形破坏了有序化。在具有有序反应的各种相中都可看到

这种情况(Dahl,1936)。有序反应产生了反相畴,在这个相以及类似的相中,这种反相畴引起了一个附加的强化效果,随畴的尺寸减小,强度增加(Marcinkowski,1974a)。畴的尺寸可以通过一个预先的加工来改变,而且在时效时,畴的尺寸增大,这和 Ostwald 熟化过程类似(Sauthoff,1973a,b)。

·p. 740·

在有序态和无序态都观察到了具有锯齿状屈服的 Portevin-Le Chatelier 效应(Mohamed 等,1974)。详细地研究了合金的回复与再结晶(Vidoz 等,1963;Cahn,1990,1991)。实验和理论方面的研究工作是针对位错和反相畴界(见 Tichelaar 和 Schapink,1991;D. G. Morris,1992;Veyssiere,1992)、晶界(Yan 等,1992),以及电子结构(Bose 等,1991)。注意到在恰好低于有序无序转变温度下,有序的 Cu_3Au 中的反相畴界面上和孪晶界面上形成了无序层(Tichelaar 等,1992)。这在其它相中也是可预见到的,而且它可以改善低延性相的延性,正如在讨论 Ni_3Al 时的情况一样(见11.4.1.2节)。

已经发现,以金属间化合物相 CuAu 和 Cu_3Au 为基的 Au-Cu-Ag 合金在牙科中得到了应用,因为这些合金有极好的抗腐蚀性和优良的力学性能,如高强度、高延性,并具有装饰的金色(Yasuda,1991)。这些合金由于复杂的有序化和分解反应可产生时效硬化,随着成分的变化生成 Cu_3Au I, CuAu I, CuAu II 相以及富 Ag 的 α_2相。

11.6.5 铜汞齐

牙科汞齐已应用了一千多年(Waterstrat,1990)。尽管汞齐有汞的逸出而带来的腐蚀问题,但是由于它具有优良的综合性能(包括工艺性能和使用性能),所以一直是一种用于修补牙齿的重要的材料(Watts,1992;Waterstrat 和 Okabe,1994)。这些汞齐是在 Ag_3Sn 和 Cu_3Sn 的基础上用汞合金化形成的 Ag-Sn-Cu 合金。制造汞齐时反应的结果形成了一个复杂的多相合金结构,它包含有 Ag_2Hg_3,Sn_8Hg,Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5,至于形成哪几种相,视成分而定。

用粉末混合然后压实的工艺是比较简单的,有点类似于机械合金化。汞齐必须有足够的抗压强度和抗蠕变性能,因为口腔内温度只比汞齐的熔化温度低10%左右。牙科用汞齐很脆,这就使得在没有支承的部位受到拉伸或弯曲应力时,产生崩碎。这种破坏过程与腐蚀过程有关,腐蚀时首先侵蚀 Sn_8Hg 和 Cu_6Sn_5并分别有汞和 SnO 逸出。企图寻找这些汞齐中汞的代用品,但没有成功。

11.7 A15 相

11.7.1 基本性质

A15晶体结构是从每个晶胞有2[1]个原子的 b.c.c. 晶格(A2)衍生出来的复杂立方结构(Pearson,1958)。它是拓扑密排(tcp)结构的一个典型例子,这种结构是由不同尺寸的原子组成的不同形状的多面体堆积而成的(Sinha,1973;Watson 和 Bennet,1984;Glady-

1) 原文误为8。A2单位晶胞中原子数为2。——译者注

shevskii 和 Bodak,1994)。与几何密排的 f.c.c.(A1)和 h.c.p.(A3)结构相比,这些 tcp 结构可以用不同尺寸的原子达到更加紧密的堆集。可以把 A15结构看做是 tcp 结构系列的基础,因为另一些已知的 tcp 结构——特别是 Laves 相结构 C14,C15和 C36(见11.8节)——可以通过各种不同的晶体学操作由 A15结构衍生出来(Ye 等,1985)。tcp 结构的金属间化合物相就是已知的 Frank-Kaspar 相。

·p.741·

具有 A15结构的相形成了一大组比较均匀的金属间化合物(Nevitt,1967),这些金属间化合物已作为基础研究的课题,例如有关电子结构和相稳定性(Turchi 和 Finel,1991)或者扩散的微观机制(Bakker 和 Westerveld,1988;Bakker 等,1985,1992;Wever 等,1989;Koiwa,1992;Wever,1992)、孪生(Khantha 等,1989)和塑性变形(MST 第六卷 Umakoshi 所写的章节)。这些 A15相有相当大的实际意义,因为它们之中有许多是超导体(B.W. Roberts,1967;Geballe 和 Hulm,1975;Furuto,1984;Dew-Hu-ghes,1986;Muller,1986;Stekly 和 Gregory,1994)。它们之中有一些相(V_3Ga,V_3Si,Nb_3Al,Nb_3Ga,Nb_3Ge 和 Nb_3Sn)的超导临界转变温度在15—23K 之间,只有以钙钛矿型氧化物为基础的陶瓷超导体的临界温度才超过了它们(Bednorz 和 Müller,1988;Dew-Hughes,1988;Shap,1991,也参阅本丛书第11卷中 Clarke 和 Daumling 所写章节)。然而陶瓷超导材料的临界电流密度值较低,也就是说,和其它超导材料相比,A15结构的超导材料具有临界温度、临界电流密度和临界磁场这三者的最佳结合。

近来也在考虑将 A15相——特别是 Nb_3Al 和 Cr_3Si——用做高温结构材料(Shah 等,1990;Shah 和 Anton,1992a;Kamata 等,1992a,1993;Suyama 等,1993)。由于 A15相的脆性,致使制造困难,因而阻碍了它们作为结构材料或功能材料的应用。下面将对已经使用或考虑使用,并已有较详细研究的那些 A15相作一个综合评述。

11.7.2 V_3Si

V_3Si 是人们发现的第一个具有超导性的 A15相,临界转变温度为17K(Smathers,1990)。化学计量成分的 V_3Si 在1925℃熔化,它在高温和低温下都是稳定的(Massalski 等,1990)。在贫 Si 的一侧,偏离化学计量成分是可能的,但这样就由于产生成分无序而降低了临界转变温度。溶解氢也降低临界转变温度(Stepanov 和 Skripov,1982)。弹性拉伸或压缩应变也降低临界电流密度和临界磁场(Smathers,1990)。在稍高于临界转变温度,V_3Si 发生马氏体转变,成为弱正方结构,仍为具有孪生关系薄层的超导相,这是由于剪切模量趋于零的晶格软化所致(Batterman 和 Barrett,1964,1966;Kondratyev 和 Pushin,1985;Mendelson,1986;Onozuka 等,1988)。在高温下,甚至在高于马氏体形成的温度下,预先进行大应变的塑性变形可以稳定四方马氏体(Ullrich 等,1978)。这种马氏体转变产生超塑性和形状记忆效应(Zakrevskiy 等,1986)。

·p.742·

与所有的 A15相一样,V_3Si 是硬而脆的相,加工制造十分困难(Fleischer,1989;Fleicher 和 Zabala,1990c)。这是由于 V_3Si 的电子结构造成的,这种电子结构使最邻近的 V 原子之间有很强的共价结合(Medvedev 等,1984;Muller,1986)。V_3Si 的杨氏模量值高,为213GPa(Fleischer 等,1989b),在1200℃左右有一明显的脆延转变温度(BDTT)(Mahajan

等,1978;Nghiep 等,1980)。详细研究了 BDTT 以上的塑性变形行为,并分析了位错的滑移系(Levinstein 等,1966;Bertram 和 Paufler,1983;Krämer,1983;Wright 和 Bok,1988;Smith 等,1993)。蠕变行为的特点是形成亚晶,蠕变速率受位错攀移和比较高的激活能控制。激活能数值在2—11eV/原子范围内,它与应力和成分有关(Nghiep 等,1980)。蠕变能够通过附加电流而增强,这就是所谓的电塑性效应,蠕变也能因热梯度而增强,有人提出这是由点缺陷的电传输和热传输对位错移动的有利影响(San Martin 等,1980,1983)。

在 A15结构的超导体中由超导态转变到正常态是由少量全磁通对超导体的穿透而产生的(全磁通即量子化的磁通涡流),这是第Ⅱ类高场超导体的特征(Geball 和 Hulm,1986)。这些全磁通可能被微观结构的不均匀性——特别是晶界和沉淀相——所钉扎,这是对临界电流密度和临界磁场有利的(Muller,1986;Smathers,1990)。因此,有再结晶和没有再结晶的预先塑性应变所引起的显微组织的变化影响超导性能,这些变化又与变形条件和成分有关(Quyen 等,1979)。前面提到的马氏体转变产生的薄层对磁力线钉扎的影响比晶界的影响小,也就是说,它们对超导性能的影响只是在单晶中才有作用(Brand 和 Webb,1969)。

V_3Si 对于实际应用是有意义的,因为它有良好的超导性能,而且有高的稳定性(Smathers,1990)。尽管 V_3Si 是脆性的,但是它可以热挤压外,还可以用高静水压力在室温下塑性变形,进行多股纤维的生产,超导线材可制作螺线管磁体(Wright,1977)。多层 V_3Si 可以在固态下制备,它是在 Si 衬底上 V 和 SiO_2进行薄膜反应而成(Hayashi 等,1991)。但是已发现 Nb_3Sn 有更好的超导性能、力学性能以及工艺性能,这就排除了 V_3Si 作为磁体材料的应用(Smathers,1990)。

近来对于 V_3Si 的兴趣是在有关结构和高温材料方面的应用(Shah 和 Anton,1992a)。如果 V_3Si 和一个塑性相(例如富 V 的固溶体)相结合,就有可能克服脆性。事实上采用定向凝固的方法,已经成功地制备了 V_3Si-V 共晶合金(Goldman,1993)。已发现,含有不连续的 V_3Si 的 V_3Si-V 复合材料的断裂韧性随含 V 量的增加以及杂质含量的减少而增加(Strum 和 Henshall,1993)。

·p. 743·

11.7.3 V_3Ga

V_3Ga 为 A15结构,只有在1300℃以下才是稳定的,在1300℃转变为 b.c.c. 的 V-Ga 无序固溶体(Massalski 等,1990)。尽管 V_3Ga 的马氏体形成条件尚不清楚,但是发现在很低温度下 V_3Ga 有马氏体转变的迹象,这与 V_3Si 的情况相似(Nembach 等,1970;Snead,Jr. 和 Bussiere,1985)。V_3Ga 有一个宽的均相区,化学计量成分在均相区中心,也就是说,偏离了化学计量成分还是很稳定的。由于它的这种稳定性,对制造是有利的。它的临界温度较高为16K 左右,这对于应用是有意义的(Smathers,1990)。

V_3Ga 的超导性能和变形行为与 V_3Si 类似。预先的塑性变形可能影响超导转变(Wright 和 Ho,1986),在1000℃以上压缩,V_3Ga 是延性的。有人详细研究了 V_3Ga 的蠕变行为(Soscia 和 Wright,1986;Shah 和 Anton,1992a)。和 V_3Si 一样,V_3Ga 也可以用热挤压塑性变形,室温下则可用高静水压力变形,生产多股纤维和用于制作螺线管磁体的超导线材(Wright,1977)。已成功地生产了用 V_3Ga 带材绕制线圈做成的混合高场磁体(Noto 等,

1986)。然而，Nb_3Sn 在超导性能、力学性能和制造工艺等方面都比 V_3Ga 更好，到目前为止，V_3Ga 还没有商品化(Smathers，1990)。

11.7.4 Nb_3Sn

A15结构的 Nb_3Sn 是在2130℃由液相和固态 Nb 发生包晶反应而生成的，它只在775℃以上稳定，在775℃发生共析[1]分解(Massalski 等，1990)。可以采用不太慢的冷却速度抑制这种分解反应，即具有 A15结构的 Nb_3Sn 能够以一种亚稳状态在较低温度下保持。在43K Nb_3Sn 转变为孪晶正方马氏体(Mailfert 等，1969；Mendelson，1986)。而在18K左右转变为超导(Muller，1986；Smathers，1990)。由于偏离化学计量成分，影响了原子有序化，使超导临界转变温度降低，弹性应变也使临界转变温度降低。加入第三组元有可能稍许升高临界转变温度。临界转变温度对预先的塑性变形不敏感(Wright 和 Ho，1986)。

和其它 A15相一样，Nb_3Sn 在高温容易变形，例如热挤压，而在低温下只有用高静水压力才可能变形(Wright，1977；Eisenstatt 和 Wright，1980；Clark 和 Wright，1983)。已经详细研究了它的高温变形和蠕变行为，发现减少晶粒尺寸对脆延转变温度(BDTT)有好的影响(Clark 等，1983；Shah 和 Anton，1992a)。

·p. 744·

作电磁体应用的多股 Nb_3Sn 超导体，易于用所谓的青铜法来制造，这就使 Nb_3Sn 得到了广泛的商业上的应用(Smathers，1990)。青铜法工艺是将 Nb 棒插入钻有孔的青铜棒中或青铜管中，然后加工制得多股纤维细丝。最后通过热处理，在 Nb 芯周围形成了 Nb_3Sn 薄层。得到多股纤维的复合超导体是具有 Nb 芯的 Nb_3Sn 纤维，它们被嵌在青铜基体中，后者周围是一层 Nb 涂层，它起着扩散阻挡层的作用；外表层是 Cu 管，它起着一个固定的作用，在转变为正常导体时它承载电流。为了选择商业上合用的超导体生产以及混合超导线圈的最佳条件，已经研究了各种特定的工艺方法，包括粉末冶金法(Hillman 等，1980；McDonald，1984；Gregory，1984；Noto 等，1986；Hecker 等；1988；Smathers，1990)。

复合超导体的超导性能和力学性能一样，决定于特定的显微组织，它随各个工艺环节而变化。许多研究工作都是针对各种工艺过程，例如添加合金元素的影响(Zwicker 等，1979)、当 Nb_3Sn 生成时 Sn 的扩散(Glowacki 和 Evetts，1988；Cheng 和 Verhoeven，1988)、磁力线的钉扎力以及室温下的抗拉强度和断裂与晶粒大小的关系(Ochiai 等，1986a，b，1988；Watari 等，1986)、组成相的硬度对复合材料加工性能的影响(Dew-Hughes 等，1987)。近来新的研究内容是关于添加 Ti、Hf、Ta 和(或)Ge 对其超导性能的有益影响(Kohno 等，1992；Kamata 等，1992b；Tachikawa 等，1992；Murase 等，1992；Noto 等，1992)。

11.7.5 Nb_3Al

具有 A15结构的 Nb_3Al 是在2060℃经包晶反应而生成的，只有在贫 Al 偏离化学计量成分的合金中、在低于包晶反应的所有温度下才是稳定的(Jorda 等，1980；Massalski 等，1990)。化学计量成分相当于 Al 在 Nb_3Al 中的最大溶解度，并且只有在1940℃时，液体 Nb

---

1）原文误为共晶。——译者注

(Al)和 σ 相 Nb_2Al 形成共晶平衡时才能达到。相的稳定性是电子能带结构的函数，关于后者与温度的关系已经进行了研究(Kuzmichev 等，1983)。Nb_3Al 的生成焓比富 Al 的 Al_3Nb 相明显小些，这在11.3.3节中已讨论过(Meschel 和 Kleppa，1993)，Nb_3Al 在19K 转变为超导相，没有马氏体转变(Smathers，1990)。和其它 A15相一样，Nb_3Al 的临界转变温度受成分偏离化学计量和完全有序的影响，但是不太敏感。注意到具有最高转变温度的 A15相是 Nb_3Ge，它可以用 Nb_3Al 合金化形成三元的 A15相 $Nb_3(Al_{0.7}Ge_{0.3})$，其临界磁场强度最高(Muller，1986)。

由于 Nb_3Al 具有优良的超导性能，长期以来被考虑用做电磁体(Smathers，1990)。但是由于 Nb_3Al 很脆，制造工艺很困难。利用反应合成工艺和粉末冶金方法成功地制备了 Nb_3Al，例如一种 Nb_3Al-Ag 复合超导体(Bowden，1989；Tsuchida 等，1989；Schulze 等，1990)。已用快速凝固方法制备了 Nb_3Al 带材(Togano 等，1992)。用薄的 Nb-Al 叠层作为原始材料来制造 Nb_3Al 的新工艺，已生产出了 Nb_3Al 超导线材，其加工性能很好(Saito 等，1990，1993；Ikeda 等，1992)。此外，还成功地采用了各种其它的工艺生产 Nb_3Al 线材(Noto 等，1992)。

·p. 745·

尽管 Nb_3Al 有低温脆性，但因为它的高稳定性、高温强度高，现在也被考虑用做高温结构材料，而且已经着手进行各项研究开发工作(Dimiduk 等，1991；Anton 和 Shah，1991a；Yamaguchi，1992；Bunk，1992；Kamato 等，1993；Suyama 等，1993)。测定了低温和高温下的力学性能，脆延转变温度约为1000℃(Barth 等，1992；Shah 和 Anton，1992a)。根据理论的从头计算，在较低温度下，Nb_3Al 是本征脆性(Kim 等，1993)。分析了位错组态和滑移系(Aindow 等，1991；Murayama 等，1993a—c)。改变 Al 含量和用第三组元合金化，可以使屈服应力改变(Fujiwara 等，1991；Kamata 等，1992a)。第三组元若为金属元素，它在 Nb_3Al 中的溶解度随加入元素的不同而有极大差别，这就提供了合金化的多种可能性(Shah 和 Anton，1992a)。研究了扩散行为(Slama 和 Vignes，1972)。由于 Nb_3Al 生成的氧化膜不具有保护性，故其抗氧化性能差(Shah 和 Anton，1992a；Tomizuka，1992；Fujiwara 等，1993)。

当 Al 含量降到低于溶解度极限，可得到两相 Nb_3Al-Nb 合金，这就提供了改善 Nb_3Al 脆性的可能性(Anton 和 Shah，1990；Marieb 等，1991；Kumagai 等，1991；Davidson 和 Anton，1993)。随着富 Nb 相的体积分数增加，脆延转变温度(BDTT)降低，Nb-16at%Al 合金的脆延转变温度降至室温(Suyama 和 Hashimoto，1992)。通过裂纹搭桥、塑性延伸和界面结合，Nb 相使合金韧化(Murugesh 等，1992)。然而有关显微组织对断裂韧性控制的详细情形尚不了解(Davidson 和 Anton，1993)。通常具有 b.c.c. A2结构的富 Nb 相由于存在填隙杂质可能成为 B2结构的有序相(Marieb 等，1991)。详细研究了转变过程和沉淀反应(Yang 和 Vasudevan，1993)。

粉末冶金法和借助反应合成的渗入技术，由于反应不完全，产生了更高 Al 含量的这类两相合金(Kumagai 等，1991；Murayama 等，1991)。Al 含量高达25-33at%的 Nb-Al 合金，含有 σ 相 Nb_2Al，这个合金也被认为有希望应用于高温(Bhattacharya 等，1992)。除了上述的 Nb_3Al-Nb 合金以外，还可用原位复合做成不连续增强的复合材料，也已经考虑将 Nb_3Al 用做金属间化合物为基的复合材料，它是用连续陶瓷纤维增强的(Anton，1988；

Shah 等，1990）。用高速溅射原位法制备了多层复合材料（Rowe 和 Skelly，1992）。Nb_3Al 中加 Ti 合金化产生 B2结构的三元相（Shyue 等，1993），它相当于 Ti_3Al 基的超 α_2合金，在11.3.1.2节中已经述及。

·p. 746·

11.7.6 Nb_3Si

Nb_3Si 是一种固定成分的高温化合物，它在1980℃通过包晶反应生成，为正方结构，只在高于1770℃稳定（Massalski 等，1990）。从液态快速凝固得到非晶 Nb_3Si（Bertero 等，1991a）。这种 A15结构是不稳定的，只有通过特别快速的凝固技术和通过非晶 Nb_3Si 的晶化才能得到。具有 A15结构的 Nb_3Si 是令人感兴趣的，因为预计它的超导转变温度高。实际上已报道了接近化学计量成分的 Nb_3Si 相的超导转变温度为19K，这是在高压下使非晶 Nb_3Si 经晶化而制得的（Wang 等，1988）。对于掺杂的 Nb_3Si，则是另外的晶体结构，例如含氧的 $L1_2$结构，含碳的六方结构（Kassem 和 Koch，1991）。目前，感兴趣的是含 Nb_3Si 相的 Nb-Si 原位法复合材料，并且已被考虑用于高温（Bertero 等，1991a，b；Cockeram 等，1991，1992a，b；Bewlay 等，1992；Goldman，1993）。

11.7.7 Cr_3Si

Cr_3Si 是从熔体结晶的，它具有 A15结构，降至很低的温度仍然是稳定的，有一个包括化学计量成分的均相区（Massalski 等，1990）。Cr_3Si 不具有超导性（Smathers，1990）。但是长期以来认为 Cr_3Si 有希望应用于高温，因为它具有高的蠕变强度和良好的抗氧化性能（Arbiter，1953a，b；Silverman，1956；Anton 和 Shah，1991b；Dimiduk 等，1991）。测定了硬度、弹性模量随温度的变化（Fleischer 等，1989b，1991；Fleischer 和 Zabala，1990c）。只有在1200℃以上才具有压缩延性，因为滑移系的数目不多，预计它的压缩延性也是有限的（Chang 和 Pope，1991）。蠕变的数据已得到（Shah 和 Anton，1991）。在较低的温度下 Cr_3Si 断裂韧性低是脆性的（Fleischer，1990；Fleischer 等，1991）。只有在低于1200℃，即低于表观的脆延转变温度，才具有足够的抗氧化性能（McKee 和 Fleischer，1991）。两相组织的 Cr_3Si-Cr 合金可以改变韧性，即把脆性相 Cr_3Si 和富 Cr 固溶体结合起来可以改善韧性（Mazdiyasni 和 Miracle，1990；Newkirk 和 Sago，1990；Bewlay 等，1992）。预计以 Cr_3Si 为基的金属间化合物基的复合材料可改善力学性能，例如 Cr_3Si-TiC，Cr_3Si-TiB_2或 Cr_3Si-Y_2O_3，这些复合材料的增强相与基体之间结合好，化学相容性很好（Yang 等，1990）。

11.8 Laves 相

11.8.1 基本性质

Laves 相有时称为 Friauf-Laves 相。在二元系中其成分比为 AB_2，是金属间化合物中很大的一类，其晶体结构有六方 C14结构，立方 C15结构，或者复六方 C36结构（Laves，1967；Wernick，1967；Livingston，1992）。这些结构是拓扑密排（tcp）结构（Wernick，1967；Schulze 等，1973；Watson 和 Bennet，1984）。也就是说，Laves 相属于 Frank-Kaspar 相系列，

这已在11.7节中有关A15相的内容中讨论过。

·p.747·

C14,C15,C36三种结构的稳定性受A原子与B原子的原子尺寸比以及Laves相的价电子浓度所控制(Wernick,1967;Leitner,1971a,b;Leitner和Schulze,1971;Ohta和Pettifor,1990)。偏离化学计量时主要靠过剩原子占据其它亚点阵位置来调节,即A,B原子互相替代(Brückner,1969;Schulze,1972)。这种成分的变化影响价电子浓度的变化,就可能引起晶体结构的改变,正如在$TiCo_2$中所观察到的那样,它在化学计量成分时是C15结构,而偏离化学计量成分富Co时是C36结构(Aoki等,1966;Schulze,1972)。有关相平衡问题仍在讨论中(Massalski等,1990)。$TaCo_2$和$NbCo_2$类似,当偏离化学计量成分而贫钴时,是C14结构(Massalski等,1990)。有一些Laves相在不同温度也可以有不同的晶体结构,例如$NbCo_2$和铬化物MCr_2,M=Ti,Zr,Nb或Ta,这表明三种晶体结构之间只有很小的能量差别(Massalski等,1990)。事实上C14,C15和C36的差别只是相同的双层结构单胞的特定堆垛方式不同而已,这就可以通过同步切变在这些结构和孪晶之间产生结构转变(Allen等,1972;Allen和Liao,1982;Allen,1985;Hazzledine等,1993;Hazzledine和Pirouz,1993;Liu等,1993;Pope和Chu,1993)。相应的,在拓扑密排相中可能容易形成堆垛顺序的层错,对这些问题已作了详细研究(Khantha等,1990)。机械应力也可以诱发结构转变,例如$ZrFe_2$就因机械应力产生了C36/C15转变(Liu等,1993)。

对选出的少数几个Laves相只测定了它的基本性能,例如弹性模量(Shannette和Smith,1969;Schulze和Paufler,1972;Schiltz和Smith,1974;Balankin,1984;Halstead和Rawlings,1985;Fleischer等,1988;Fleischer和Zabala,1990b,c;Fleischer,1992b),(也参阅图11-6)、热膨胀(Giegengack等,1966),和扩散性能(Van der Straten等,1976;Wein等,1978;Wever,1992;Sprengel等,1994)。弹性各向异性很小,这表明键合没有很强的方向性(Schulze和Paufler,1972)。HfV_2的弹性模量随温度的变化是反常的,这与低温下的马氏体转变有关(Livingston和Hall,1990)。对于典型的Laves相,C14结构的$MgZn_2$和C15结构的$MgCu_2$,首先研究了它们在高温和低温下的塑性变形行为,即位错的滑移系和可动性(Moran,1965;Paufler和Schulze,1967;Krämer和Schulze,1968;Paufler,1972;Hall和Livingston,1989;Livingston等,1989;Ohba和Sakuma,1989)。目前的研究工作是针对C15结构的HfV_2(Hall和Livingston,1989;Livingston和Hall,1990;Pope和Chu,1993)、C15结构的$TiCr_2$(K. C. Chen等,1993)、C36结构$MgNi_2$(Livingston和Hall,1991),以及C36结构的三元相$Mg(Cu,Zn)_2$(Livingston和Hall,1991)和C14结构的$Nb(Ni,Al)_2$(Sauthoff,1990b,1991a;Machon,1992)。Laves相的强度高而性脆,大约在熔化温度的⅔的温度下有一个明显的脆延转变(Wetzig和Wittig,1972;Schulze和Paufler,1972;Livingston,1992)。单晶也有这种脆性,也就是说,脆性并不是由于有弱的晶界和滑移系数目不足引起的。这是一种本征脆性,它是由于具有高Peierls力的位错滑移过程的复杂性以及位错密度和可动性相当低而引起的。

·p.748·

强度已经很高的Laves相还可以通过第三组元合金化产生的固溶强化,使强度进一步提高(Sauthoff,1989;Livingston,1992;Fleischer,1992b,1993d)。在二元AB_2相中,合金元素可以替代A原子或B原子,在有关三元相图的等温截面中,AB_2相区的扩散就表明

了这一点(Anton 和 Shah,1991b)。用 Al 和 Si 合金化是特别有意义的,因为这两个元素对抗氧化性能有利(Meier 和 Pettit,1992)。用这两个元素合金化,它们在 AB_2中替代 B 组元,可以改变价电子浓度,以致引起晶体结构的变化。也就是说,C14,C15和 C36这三种晶体结构中的任一种都可以通过适当地控制 Al 和 Si 的含量使之稳定化(Bardos 等,1963;Wernick,1967;Wallace 和 Craig,1967)。已发现三元 $Nb(Cr,Fe)_2$有类似情况,这种化合物随温度和 Fe 含量不同,可形成 C14,C15或 C36结构(Grujicie 等,1993)。

用三元相 $Nb(Co_{1-x}Al_x)_2$作为例子来说明成分和温度对结构稳定性的影响,这种化合物在高温下为 C14结构,在低温下为 C15结构,而且随 Al 含量增加,其转变温度降低,从 $x=0$时转变温度大约为1300℃,到 $x=0.12$时转变温度为室温(Von Keitz 和 Sauthoff,1992)。$Nb(Co_{1-x}Si_x)_2$也有类似情况。然而 $Ta(Fe_{1-x}Al_x)_2$、$Nb(Fe_{1-x}Al_x)_2$、$Nb(Fe_{1-x}Si_x)_2$,$Ti(Fe_{1-x}Al_x)_2$和 $Ti(Fe_{1-x},Si_x)_2$只有 C14结构(Raghavan,1987)。应当强调指出,某些其它类似的三元 Laves 相,例如 $Ta(Ni_{1-x},Al_x)_2$,$Nb(Ni_{1-x}Al_x)_2$,以及 $Mo(Co_{1-x}Si_x)_2$,均为 C14结构,并不以二元相形式存在,也就是说,不存在 $x=0$的情况,经常生成一些相应的三元 Laves 相,例如 TaNiAl、NbNiAl 和 MoCoSi(Bardos 等,1961;Benjamin 等,1966;Skolozdra 等,1966b;Villars 和 Calvert,1991)。最后还要指出,已经提到的二元 $TiCr_2$溶解了 Fe 以后生成三元相 $Ti(Fe_{1-x}Cr_x)_2$,当$0\leqslant x\leqslant 0.9$时,它是 C14结构,当$0.95\leqslant x\leqslant 1$时,它或者是 C14、C15结构,或者是 C36结构,这由成分和温度决定(Raghavan,1987)。

11.8.2 应用

各种 Laves 相用做功能材料和结构材料都是有希望的(Livingston,1992),下面各节举例说明。

11.8.2.1 *超导材料*

·p. 749·

已观察到大量 C14或 C15结构的 Laves 相在低温下的超导转变(B. W. Roberts,1967)。C15结构的$(Hf,Zr)V_2$由于具有优良的超导性能而显得特别重要,这种化合物有相当高的临界转变温度,同时还有高的临界电流密度和临界磁场(Noto 等,1986;Olzi 等,1988)。由于它的变形能力差,加工制造困难。进一步合金化(特别是用 Nb 合金化)可以改善力学性能,生产出多股纤维超导体,正在考虑将这种超导体用做核聚变反应堆的磁体,因为超导性能对中子辐射和机械应变相当不敏感(Noto 等,1986)。HfV_2基合金的室温变形主要借助孪生(Hall 和 Livingstone,1989;Livingston 和 Hall,1990;Pope 和 Chu,1993)。目前已研究了 Hf-V-Nb 相图(Chu 和 Pope,1992,1993)。

11.8.2.2 *磁性材料*

各种过渡族金属的 Laves 相,例如 TFe_2(T=Ti,Zr,Hf,Nb 或 Mo),$NbMo_2$以及密切相关的稀土 Laves 相,由于它们的独特电子结构,都表现出令人感兴趣的磁性能(Brückner,1969;Buschow,1980;Armitage 等,1986;Yamada 和 Shimizu,1986;Smirnova 和 Meshkov,1986;Asano 和 Ishida,1988)。稀土相 $TbFe_2$和 $SmFe_2$均为 C15结构,在室温下

磁致伸缩非常高(Clark,1980),此外有磁致弹性的相互作用,即在磁场下弹性模量发生异常变化。三元的C15相($Tb_{1-x}Dy_x$)Fe_2很有可能用做高能传感器,因为它的磁致伸缩大,且磁各向异性趋近于零($x\approx0.7$时)(Clark,1980)。这种材料和其它 Laves 相一样是脆性的,在875℃左右发生明显的脆延转变(Saka 等,1991)。近来已研究了 $CeAl_2$和 $TbAl_2$(二者均为 C15结构)的显微组织缺陷对磁性能的影响(Bi 和 Abell,1993)。

各种稀土(R)Laves 相,特别是 RFe_2,可以吸收大量氢(见下节),这就可能影响它们的结构,即它们可以通过氢化发生结构转变,包括非晶化,并可能同时发生分解反应(Ao-Ki 和 Masumoto,1988;Pontonnier 等,1991;Suzuki 和 Lin,1993;Christodoulou 和 Takeshita,1993b;Kim 和 Lee,1993a,b;Aoki 和 Masumoto,1993)。对于所谓巨磁致伸缩 RFe_2合金的粉末冶金产品,已经采用这种氢化和脱氢反应生产细晶粒的粉末(Jones 等,1991)。

11.8.2.3 贮氢材料

各种 Laves 相可以吸收大量氢,且已考虑用它作为贮氢材料(Somenkov 和 Shilstein,1979;Reilly,1979;Ivey 和 Northwood,1986b)。这些 AB_2相含有一个很强氢化物形成元素A,并晶化成 C14结构或 C15结构。吸收容量最大的 Laves 相是 C15结构的 ZrV_2,其氢-金属比 H/M=1.8,C14或 C15结构的 $ZrCr_2$,其 H/M=1.3,C14结构的 $ZrMn_2$,以及 C14或C15结构的 $TiCr_2$,其氢-金属比 H/M=1.2,$LaNi_2$也称为 C15相(Wernick,1967),其 H/M=1.5(Ivey 和 Northwood,1986b),它是一种立方[1]准 Laves 相,根据最近的研究结果表明,只有含杂质时这种化合物才是稳定的 Gschneidner,1993)。

·p. 750·

就分解释氢性能而言,在这些 Laves 相中形成的氢化物是太稳定了,而作为贮氢材料易于释氢是一个先决条件(Ivey 和 Northwood,1986b)。氢化物的稳定性是可以降低和调节的,主要是采取用 Fe,Co,Ni,Cu,Mn 或 Cr 替代 B 组元,或者主要用 Ti 替代 A 组元,或者用这些元素可能的任何联合作用,使化合物偏离化学计量成分,从而使氢化物的稳定性降低,适合于实际贮氢条件的要求。

以 $ZrMn_2$为例说明化学计量的影响:随着 Mn 含量的增加,氢的蒸气压增高,而且直到成分为 $ZrMn_{3.8}$仍为 C14结构,是稳定的(Ivey 和 Northwood,1986b)。另一个例子是C14结构的 $TiMn_2$,当它偏离化学计量成分达到相当于 $TiMn_{1.5}$时,氢的溶解度最大,而在化学计量成分,它不吸收氢(Sicking 等,1981)。研究了多种系列合金中替代元素对电子结构、合金稳定性、氢化物稳定性和贮氢能力的影响,例如(Zr_xTi_{1-x})Mn_2(Moriwaki 等,1991a),$Zr(Mn_{1-x}Fe_x)_{2+y}$(Triantafillidis 等,1991)和 $Zr(V_{1-x}Co_x)_2$,此式中 V 和 Co 代替了其它过渡族金属(Peretz 等,1979)。$Zr(Cr_{1-x}V_x)_2$(Ivey 和 Northwood,1986a)和$Zr(Cr_{1-x}V_x)_2$表现有多型性,即晶体结构是变化的,或者是六方 C14结构,或者是立方 C15结构,这只是晶体结构单胞的不同堆垛所形成的(Meng 和 Northwood,1986;Burany 和Northwood,1991)。各种稀土(R)Laves 相在氢化时发生非晶化(Aoki 和 Masumoto,1988,1993;Pontonnier 等,1991;Suzuki 和 Lin,1993;Christodoulou 和 Takeshita,1993b;Kim 和Lee,1993a,b)。C15结构的 RNi_2易于转变成非晶的 RNi_2,它是十分稳定的,已考虑将它用

1) 原文为正方。——译者注

做电化学镍氢电池中的长寿命电极(Miyamura 等,1991)。

已研究了氢化的热力学,测定了氢化物的形成焓(Lynch 等,1979;Sicking 等,1981;Ivey 和 Nothwood,1986b;Uchida 等,1986;Perevesenzew 等,1988;Drasner 和 Balzina,1991;Zeng 等,1993;Lück 和 Wang,1993;Park 等,1993)。经过性能的优化,产生了多元 Laves 相,例如 Zr-Mn-Co-V 合金(Yonezu 等,1991),Zr-Mn-Ni-V 合金(Wakao 等,1991),Zr-Mn-Ni-V-Cr 合金(Moriwaki 等,1991b),或 Zr-Ti-Mn-Fe 和 Zr-Ti-V-Fe 合金(Park 和 Lee,1992),并已经就这些合金用做贮氢材料和电化学镍氢电池的电极,进行了详细研究。

11.8.2.4 结构合金

由三元 Laves 相 MoCoSi(即具有六方 C14结构的 $Mo(Co、Si)_2$)导致了耐磨 Co-Mo-Cr-Si 合金的开发,该合金中所含 Laves 相的体积分数较大并与富 Co 相一起分布为一种粗大组织,这些合金通称为 Tribaloys(Schmidt 和 Ferris,1975;Halstead 和 Rawlings,1984,1985)。这些合金除了高强度、高硬度外,还有足够的断裂韧性,其断裂韧度值约为 $20MN/m^{3/2}$。这些优异的力学性能使合金具有极好的耐磨性,再加上在各种环境中有极好抗腐蚀性能,使人们对 Tribaloys 在很宽的温度范围和多种环境下的用途产生了浓厚兴趣。

•p. 751•

为了开发高温下应用的 Laves 相强化的铁素体铁基合金,考虑高强的二元 Laves 相 $TaFe_2$和 $NbFe_2$(Bhandarkar 等,1976;Wert 等,1979)。整块的过渡族金属 Laves 相——特别是 $TiCr_2$——长期以来被认为是一种有希望用于高温的材料,因为它们在高温下具有高强度,并有足够的抗氧化性能(Arbiter,1953a,b;Silverman,1956;Grinthal,1956,1958)。然而这些 Laves 相的脆性使得它的加工生产十分困难,妨碍了整块 Laves 相作为结构材料在任何方面的应用。

和其它合金系一样,这些 Laves 相和延性相结合可以把脆性降低到可以容许的范围,事实上,两相 Ti-$TiCr_2$合金以及 Ti-Nb-$(Ti、Nb)Cr_2$合金很有希望获得既有高强度又有可以接受的室温韧性(Fleicher 和 Zabala,1990b;K. C. Chen 等,1993)。在这些合金中 Laves 相是作为强化质点,当变形时它产生裂纹,且裂纹在相界终止。根据强度、脆延转变温度和氧化性能对含有 Laves 相的类似合金系进行了广泛的筛选(Anton 和 Shah,1992a,1993;Shah 和 Anton,1992b)。认为 Nb-Cr 系合金是可以选做高温应用的材料,因为 $NbCr_2$Laves 相有高熔点(1770℃)、高强度、高蠕变抗力、相当低的密度、潜在的抗氧化性能、溶解度范围宽,为合金化提供了许多可能性(Svedberg,1976;Thoma 和 Perepezko,1990;Anton 和 Shah,1991b;Vignoul 等,1991;Takeyama 和 Liu,1991)。不仅采用在 Cr 基体中嵌入 $NbCr_2$ 质点的方法,也采用在 $NbCr_2$基体中嵌入 Cr 或 Nb 质点的方法改善韧性(Anton 和 Shah,1990;Takeyama 和 Liu,1991)。在 Cr-$ZrCr_2$和 Cr-$HfCr_2$中也发现了类似的韧化作用(Mazdiyasni 和 Miracle,1990)。除了这些两相的金属/金属间化合物合金(这些合金被认为是原位复合材料)外,也考虑把这些 Laves 相作为具有弥散质点强化或纤维强化的金属化合物基复合材料的基体(Shah 等,1990;Yang 等,1990)。

含 Cr 的 Laves 相在高于1000℃的高温下抗氧化性能较差,因为铬的氧化物有挥发性(Hindam 和 Whittle,1982)。对于在如此高的温度下的应用,最好是选用含 Al 的相,这一

内容已在11.2.3节中讨论。所以含 Al 的三元 Laves 相，特别是 $Nb(Ni,Al)_2$或 NbNiAl，$Ta(Ni,Al)_2$或 TaNiAl，以及 $Ta(Fe,Al)_2$(在11.8.1节中已经提到过)，它们都是高熔点、高强度、有抗氧化能力的相，可以考虑将这些相在高温下应用(Sauthoff，1989，1991a，1992；Machon，1992；Zeumer 和 Sauthoff，1992；Von Keitz 和 Sauthoff，1992)。对于做结构材料，整块的 Laves 相还是太脆。然而这些相分别与 B2相铝化物 NiAl 和 FeAl 形成稳定的两相平衡，这就为制备脆性低的金属间化合物两相合金提供了可能。已经用铸锭冶金方法制备了 NiAl-NbNiAl，NiAl-TaNiAl，NiAl-(Nb，Ta)NiAl 和 FeAl-TaFeAl 合金，并研究了有关强度、延性、韧性、脆延转变温度、抗蠕变性能及抗氧化性能，这些内容在11.4.3.6节中有关结构材料部分已进行了讨论。

·p. 752·

11.9 铍化物

长期以来，过渡族金属的铍化物，特别是含 Ti，Zr，Hf，Nb，Ta 或 Mo 的富铍相，由于它们的低密度(在2—5g/cm^{3}之间)、高熔点、高刚性、高强度和高抗氧化性能，被认为是很有前途的高温结构材料(Stonehouse 等，1960；Ryba，1967；Hove 和 Riley，1967；Marder 和 Stonehouse，1988；Tien 等，1992；Kumar 和 Liu，1993)。这些富铍相的成分是 MBe_{13}，例如 M=Zr 或 Hf；MBe_{12}，例如 M=Ti，Nb，Ta 或 Mo；M_2Be_{17}，例如 M=Ti，Zr，Hf，Nb 或 Ta。还可以用大多数其它的金属形成这些相和具有类似成分的其它富 Be 相。大多数铍的金属间化合物与稀土的金属间化合物相似，这将在下节中叙述。在 Al-Be 系和 Si-Be[1]系中没有发现铍化物(Massalski 等，1990)。这些富铍相为复杂立方、正方或六方结构。应当指出，在标准汇编中的这些晶体学资料在某些情况下是有争议的(Massalski 等，1990；Villars 和 Calvert，1991)。含 Be 少的铍化物具有较简单的结构，例如 Laves 相 MBe_2，M=Cr，Mo 或 Fe，是 C14结构；M=Ti，Nb 或 Ta，是 C15结构(见11.8.1节)，还有 B2结构的 NiBe 和 TiBe(见11.4.4节)或 A15结构的 Mo_3Be(见11.7.1节)。在较早的汇编中能找到有关基本数据(Shaffer，1964；Samsonov 和 Vinitskii，1980)。

用粉末冶金法制备了含 Nb，Zr 或同类过渡族金属的富 Be 相(Marder 和 Stonehouse，1988；Henager 等，1992b)。铸锭冶金方法也有人采用(Nieh 等，1990)。但由于 Be 有挥发性而且有毒，生产时必须十分小心(Stonehouse 和 Marder，1990)。虽然 Nb 和 Zr 的铍化物在800℃左右会发生灾害性氧化，试样碎裂(Westbrook 和 Wood，1964；Ryba，1967；Aitken，1967；Chou 等，1992)，但是由于生成了具有保护作用的 BeO 氧化膜，通常有极好的抗氧化性(Marder 和 Stonehouse，1988；Grensing，1989)。已推荐将铍化物用做保护涂层，例如做 Ta 的涂层(Lawthers 和 Sama，1993)。

用硬度试验，弯曲应力开裂试验，拉伸试验和压缩试验研究了这些富 Be 相的力学性能及其随温度的变化(Ryba，1967；Marder 和 Stonehouse，1988；Fleischer 和 Zabala，1990c；Nieh 和 Wadsworth，1990；Bruemmer 等，1993)。得出脆延转变温度约为1000℃。发现其低温断裂韧度 K_{IC}为2—4MN/m$^{3/2}$之间。实际上无宏观延性(Bruemmer 等，1993)，尽管在刻

1) 原文误为 Al-Si 系。——译者注

痕处出现有局部塑性的迹象(Ryba,1967)。高于1000℃抗弯强度有极大值(Marder 和 Stonehouse,1988;Henager 等,1992b;Bruemmer 等,1993),这可能是由于在1000℃以下发生了灾害性氧化,且过早脆性断裂。已测定了弹性模量(Fleischer 等,1989b)、热膨胀系数、导热性和比热(Marder 和 Stonehouse,1988)。

•p. 753•

目前的工作是集中在正方 $D2_b$ 结构的 $NbBe_{12}$,详细研究了它的变形行为(Henager 等,1992b)。分析了高温下的位错反应,确定了滑移系(Bruemmer 等,1992b),用原子模型研究了位错中心的结构(Shondi 等,1992),分析了孪晶现象(Charlot 等,1991;Sondhi 等,1993)。可以通过 $NbBe_{12}$相和其它金属或金属间化合物复合来改善 $NbBe_{12}$的力学性能,例如在 Nb-Be 二元系中和 Be,Nb_2Be_{17}或 $NbBe_3$复合(Bruemmer 等,1990,1992a)。同样也推荐 $NbBe_{12}$,$TiBe_{12}$,$ZrBe_{13}$,Nb_2Be_{17}或 Ta_2Be_{17}作为 B2相 FeAl 为基的金属间化合物基复合材料的增强相(Tien 等,1992)。在这些以及另外一些复合材料系列中,化学兼容性可能是一个问题,因为组成相之间的化学反应影响了复合材料的稳定性,如 $NbBe_{12}$和其它材料复合(Brinhall 和 Bruemmer,1992)或 $TiBe_{12}$和 NiAl 复合(Carbone 等,1988)都出现了这个问题。

除了这些富 Be 相以外,B2结构的 NiBe 具有优良的力学性能,直到1100℃都有很好的抗氧化性能(Lee 和 Nieh,1989;Nieh 等,1990;Pharr 等,1991)。特别是在中温下它不发生灾害性氧化(Chou 等,1992)。它有一个扩展的均相区(Massalski 等,1990),这就为合金化提供了各种可能性。NiBe 具有简单的 B2结构就有可能使它比富 Be 相容易塑性变形。化学计量成分的 NiBe,在室温下的强度有一极小值,这是由于在偏离化学计量成分时不仅有结构点缺陷强化作用(如同11.4.3.3节中所述 NiAl 的情况一样),而且还有溶解的间隙氧原子的强化作用,化学计量成分的 NiBe 中氧的溶解度最小,这种填隙原子的强化作用就最小(Nieh 和 Wadsworth,1989;Nieh 等,1989,1990)。包套 NiBe 可在1100℃热锻和挤压(Nieh 等,1990)。由于 NiBe 和富 Be 相有引人注意的性能,为了进一步优化力学性能,即改善低温韧性和解决有关制造工艺中的问题,还有很多工作要做。

11.10 稀土化合物

有许多的稀土金属间化合物,由于稀土金属比大多数其它金属的原子尺寸大,电负性小,这样就为空间填充提供了很多可能性(Buschow,1980)。这些金属间化合物的复杂晶体结构是由少数几个基本结构衍生而成的,例如立方 $D2_1$结构或六方 $D2_d$ 结构,通过结构单胞以不同的方式堆垛形成了各种化学计量的结果(Herget 和 Domazer,1975;Buschow,1980)。已收集了大多数二元、三元和四元稀土金属间化合物的晶体学资料(Gladyshevskii 和 Bodak,1982)。稀土金属间化合物差不多都是固定成分的化合物,只有很窄的成分范围。制备这些金属间化合物是困难的,因为稀土与氧有强的亲和力,它与一般的坩埚材料都会发生反应。为了制备金属间化合物,已经研究了各种不同的工艺方法(Herget 和 Domazer,1975)。

·p. 754·

11.10.1 磁性材料

稀土金属间化合物有很重要的实际意义，因为它们有很突出的磁性能，这些性能取决于成分和晶体结构(Buschow，1980，1991)。$SmCo_5$和Sm_2Co_{17}导致了稀土永磁合金(REPM$_s$)的开发，这些合金的优点是有高的磁能积$[\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}]_{max}$($\boldsymbol{B}$是磁感应强度，$\boldsymbol{H}$是磁场强度)和高的矫顽力(Livingston，1990；Buschow，1991；Stadelmaier 等，1991)。用合金化的方法已使性能得到优化，也就是用其它的稀土金属替代Sm，用Fe和其它过渡族金属以及Cu来替代Co，并采用专门的工艺方法(Strnat，1990)。得到的多元合金为复杂的多相结构，还不完全了解各种结构特征对磁性的影响(Stadelmaier 等，1988)。

用间隙元素B，C和N合金化得到三元稀土相，其磁性能十分引人注意，突出的例子是：$Sm_2Fe_{17}C_x$，$Sm_2Fe_{17}N_x$，$Nd_2Fe_{14}B$，$Nd_2Fe_{14}C$等(Buschow，1986，1991)。$Nd_2Fe_{14}B$是开发Nd-Fe-B永磁材料的基础，它在室温具有比$SmCo_5$型和Sm_2Co_{17}型永磁材料更高的磁能积$[\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{H}]_{max}$而价格较低，但是高温下的性能不太令人满意(Strnat，1990；Buschow，1991)。各种REPM材料，$SmCo_5$型、Sm_2Co_{17}型和$Nd_2Fe_{14}B$型主要是用粉末冶金工艺生产，虽然也有用铸锭冶金和快速凝固方法的(Herget 和 Domazer，1975；Ormerod，1988；Croker，1990；Strnat，1990；Buschow，1991；Steinhorst，1992)。这些磁性材料都是脆性的，机械加工困难，抗腐蚀性能较低，在腐蚀环境中使用，需要保护涂层。$SmCo_5$受环境影响使矫顽力降低，这是由于吸收了氢的缘故(Willems 和 Buschow，1987)。Nd-Fe-B合金的氢化会导致结构转变和分解反应，这可以用来生产细晶粒的Nb-Fe-B粉末(Harris 和 McGuiness，1991)。由于稀土磁体有很好的综合性能，它们的应用领域广泛，有广阔的市场(Strnat，1990；Buschow，1991)。

11.10.2 贮氢材料

·p. 755·

除了用做磁性材料外，各种稀土金属间化合物都能吸收大量氢，因此用它做贮氢材料是令人十分感兴趣的，例如RCo_3和RFe_3(Christodoulou 和 Takeshita，1993a)，或稀土Laves相(此内容已在11.8.2.3节中叙述)。最突出的例子是RNi_5相，特别是$LaNi_5$，可以把它看做是典型的贮氢材料，并已考虑将它用做电化学镍氢电池中的可充电电极(Reilly，1979；Willems 和 Buschow，1987)。三元氢化物$LaNi_5H_x$，以及类似的RCo_5H_x的晶体结构是复杂的，已经提出了氢原子分布的各种模型，但这个问题仍在讨论之中(Somenkov 和 Shilstein，1979；Willems 和 Buschow，1987)。$LaNi_5$的稳定性受循环吸氢-放氢的影响，这是由于表面退化过程所引起的(例如 Uchida 等，1991；Josephy 等，1991)。可以通过加入合金元素进一步合金化使性能优化，例如$La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}$合金的研究开发 Willems 和 Buschow，1987)，或$MnNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$合金的研究(式中Mn代表混合稀土)(Sakai 等，1991)。永磁相$SmCo_5$也能吸收大量氢，但降低矫顽力(Buschow，1991)。注意到$CaNi_5$与$LaNi_5$结构相同、性能相似，可以考虑做低成本的贮氢材料(Yagisawa 和 Yoshikawa，1979)。

11.11 硅 化 物

过渡族金属的硅化物和金属间化合物十分相似，因而往往把它们归类到金属间化合物中，虽然硅不是一种金属，而是半导体。通常硅化物硬而脆、具有金属光泽、高导电导热性、电阻温度系数为正、顺磁性(Westbrook，1960b；Nowotny，1963；Wehrmann，1967；Goldschmidt，1967b)。其键合类型和导电率取决于金属与硅之比，特别取决于金属 M。富金属的硅化物 M_3Si 和 M_2Si 表现出最强的金属性，其中硅原子是被分隔开的。M/Si 比愈低，金属性愈弱，在晶格中硅更容易形成连续的链状或网状(Goldschmidt，1967b)。然而应当着重指出，情况是相当复杂的，例如六方 C40结构的硅化物 $CrSi_2$实际上是半导体，而同样结构的 $NbSi_2$以及在非常高的温度下为 C40结构而在较低温度下为 $C11_b$ 结构(Massalski 等，1990)的 $MoSi_2$都呈金属性(Nowotny，1963，1972a；Goldschmidt，1967b)。此外，立方 B20结构的 FeSi 和 CoSi 形成一系列连续固溶体，由富 Fe 相半导体转变成富 Co 相的金属导体(Romasheva 等，1980)，这对磁性和弹性行为都有影响(Zinov'eva 等，1984)。

四十年前就考虑硅化物做高温材料应用，因为它们在高温下有高强度、抗氧化(Lowrie，1952；Fitzer，1952；Schwarzkopf 和 Kieffer，1953；Arbiter，1953b；Wehrmann，1956)。对硅化物的兴趣使人们扩大了研究工作的范围，以筛选物理性能和力学性能，由这些研究结果作出了详细的评论和数据汇编(Westbrook，1960b；Shaffer，1964；Hove 和 Riley，1967；Wehrmann，1967；Goldschmidt，1967b；Samsonov 和 Vinitskii，1980)。分析了感兴趣的三元相图(Kudielka 和 Nowotny，1956；Brukl 等，1961；Schob 等，1962；Bardos 等，1966；Gladyshevskii 和 Borusevich，1966；Skolozdra 等，1966a，b)和各种硅化物的晶体结构及结晶化学(Nevitt，1963，1967；Nowotny，1963，1972a；Nowotny 和 Benesovsky，1967；Jeitschko 等，1969；Jeitschko，1977)。

·p. 756·

在早期工作中，只有一项成功的开发，这就是将 $MoSi_2$用做高温炉中的加热元件(Fitzer 和 Rubisch，1958；Tamura，1961；Schrewelius 和 Magnusson，1966；Schlichting，1986)。后来，在金属合金表面的保护涂层的发展使各种硅化物的优良抗氧化性能得到应用(例如 Hildebrandt 等，1978；Fitzer 等，1978；Caillet 等，1978；Fitzer 和 Schlichting，1983；Meier，1987；Packer，1989)。各种硅化物的优良电性能使它具有重要的用途，如在微电子器件中做薄膜材料(Nicolet 和 Lau，1983；Murarka，1983a，1984)。由于有这些用途，对过渡族金属硅化物的电阻、热力学性质、薄膜形成动力学和扩散等问题进行了评述(Murarka，1983b)。当前，由于对在很高温度下使用的新结构材料的需要，使人们对硅化物用做结构材料重新发生了兴趣，相应的研究工作正在进行(Kumar 和 Liu，1993)。在以下各节，对于那些已经应用或正在考虑应用的硅化物的重要特性作简要综述。

11.11.1 M_3Si 相

Cr_3Si 是一个可供选择用于高温的相，V_3Si 在低温下是临界转变温度较高的超导体，二者均为拓扑密排的立方 A15结构，已分别在11.7.7和11.7.2节中讨论。

Ni_3Si 是一种晶体结构非常简单的富金属的硅化物，它是有序 f.c.c. $L1_2$结构，由于它

具有优良的力学性能和突出的抗腐蚀性能，很可能用做结构材料。它的变形行为和其他的$L1_2$相类似，特别是和Ni_3Al类似，因此在11.4.2.2节中，已将Ni_3Si和其它的$L1_2$相放在一起讨论。

Fe_3Si为有序的b.c.c. $D0_3$结构，它和Fe_3Al很相似(见11.5.1节)。根据通用的相图(Schlatte 和 Pitsch，1976；Kubaschewski，1982)，按化学式配比Fe_3Si的$D0_3$结构一直到800℃左右都是稳定的，高于这一温度就转变为B2结构，在1000℃左右Fe_3Si无序化形成b.c.c.固溶体。根据中子溅射的结果，对B2结构的存在提出了疑问(Hilfrich 等，1990)，但这个问题尚不了解(Inden，1993)。为了研究原子有序化对力学性能的影响，详细分析了Fe_3Si的变形行为(Saburi 等，1968；Lakso 和 Marcinkowski，1974；Marcinkowski，1974a；Ehlers 和 Mendiratta，1984；Oertel 等，1986)。测定了弹性模量，位错线能量(Kötter 等，1989)、空位形成能(Schaefer 等，1992)和扩散机制(Sepiol 和 Vogl，1993)。根据有序化对磁性能的影响研究了Fe_3Si中的电子分布(Himsel 等，1980；Blau 等，1980)。三元的$Fe_3(Si,Al)$具有高导磁率，已广泛用做收录机的磁头材料，通称为 Sendust 合金(Yamamoto，1980；Brock，1986)。通过适当的合金化可优化磁性能(Yamamoto 和 Utsushikawa，1977；Miyazaki 等，1992，并且已经解决了由于脆性引起的制造工艺的问题(Watanabe 等，1984；Shao 等，1991)。由于Fe_3Si具有极好的抗腐蚀性能，也可用做结构材料(Liu 等，1990；Lou 等，1991；Kumar 和 Liu，1993)。

·p. 757·

11.11.2 M_2Si相

在保护涂层中可能出现M_2Si相(Hildbrandt 等，1978；Meier，1987)。预计重量轻的Mg_2Si相有可能用做高温结构材料，它被认为有希望用做汽车发动机的活塞(Schmid 等，1990；Von Oldenburg 等，1990)。Mg_2Si为f.c.c. C1结构，每个晶胞内有12个原子，密度仅为1.88g/cm^3。已经讨论了它的滑移、孪生和解理机制(Paufler 和 Schulze，1978)。Mg_2Si有比较高的强度，低的热膨胀系数。然而它的脆延性转变温度为450℃，这种化合物的脆性使单相Mg_2Si不能应用。已详细研究了用感应熔炼法制备各种Mg_2Si合金(G. H. Li 等，1993)。三元系 Mg-Si-Al(Lüdecke，1986)为Mg_2Si与延性第二相复合进行合金化提供了多种可能性，这就可能减少脆性。事实上用 Al 合金化得到了在延性 Al 基体上分布脆性Mg_2Si质点的 Al-Mg_2Si合金，这就产生了一项正在进行的成功的合金开发(Schmid 等，1990；Von Oldenburg 等，1990)。已经研究了典型 Al-Mg_2Si合金中质点分布对变形行为的影响。

Mg_2Si是一种半导体，它有高的热电势，低的导热性，这对热电发电是有利的(Noda 等，1992a，b)。用 Ge 合金化，生成三元的$Mg_2(Si,Ge)$相，可以降低导热性。用 Ag 和 Sb 掺杂能分别得到 p 型和 n 型半导体$Mg_2(Si,Ge)$，这两者组合得到一种具有高效热电能转换的热偶。详细研究了掺杂、点缺陷和显微组织之间的相互作用(Andreyeva 等，1988)。

·p. 758·

和其它过渡族金属硅化物一样，类金属的M_2Si相用做电子器件中的薄膜材料也是很重要的。即在超大规模集中电路(VLSI)中做低阻互连器、整流栅、欧姆触点和 Schottky 栅极(Nicolet 和 Lau，1983；Murarka，1983a，1984)。最突出的例子是Pd_2Si，用它制作非常小

的、控制了厚度和尺寸的薄层触点(Chapman 等,1979;Kritzinger 和 Tu,1981)。薄膜形成和生长动力学受扩散控制,可通过加入元素进一步合金化来优化薄膜的形成和生长(Mayer 等,1979;Olowolafe 等,1979;Tu 等,1980;Eizenberg 等,1981;Eizenberg 和 Tu,1982)。薄膜形成过程影响掺杂物在硅基片中的分布(Wittmer 和 Seidel,1978;Kikuchi,1983;Wittmer 等,1983)。详细分析了薄膜形成过程中控制形核和生长速度的机制)(d'Heurle 和 Gas,1986;d'Heurle,1993a,b)。也研究了另外一些 M_2Si 相的薄膜形成,例如 Ni_2Si (d'Heurle 等,1984;Aly 和 Stark,1984)、Co_2Si(Hattori 等,1988;Chen 和 Chang,1993)、或 Mg_2Si(Lim 和 Stark,1984)。分析了薄膜中的扩散,并与整体材料的扩散作了比较(Tu 等,1983)。室温下暴露在空气中的硅化物膜上可能形成薄的氧化膜,这对于用硅化物制作欧姆触点可能是一个问题,而对于制作隧道元件则可能是需要的(Cros,1983)。

用第二种过渡族金属元素 M′部分替代 M_2Si 中的过渡族元素 M,得到成分接近 MM′Si、相当于$(M,M')_2Si$ 的三元硅化物。这些三元相主要是含 Si 的 E 相和 V 相(Jeitschko 等,1969;Jeitschko,1970)以及含 Si 的三元 Laves 相(Bardos 等,1961),这些已在11.8节中讨论过,和许多其它相一样,这些相的成分和结构都有差别(Nowotny,1972a)。以Fe-Nb-Si系为例,合金中有三元硅化物 E,V,τ_1,τ_2,τ_3和含硅量达到25at%Si 的 Laves 相$Nb(Fe,Si)_2$(Raghavan,1987);或以 Co-Nb-Si 系为例,其中三元硅化物 E,T,ν,η,ψ 和硅含量约为10—20at%之间的三元 Laves 相 $Nb(Co,Si)_2$(Argent,1984)。最后注意到其它相——特别是 σ 相和 A13结构的 Mn 基相——溶解了大量 Si,因此这些相是稳定的(Gupta 等,1960;Bardos 等,1966)。

11.11.3 M_5Si_3相

M_5Si_3相有各种各样的复杂结构(Franceschi 和 Ricaldone,1984)。过渡族金属的 M_5Si_3 相主要是正方 $D8_m$ 结构(例如 M=V,Cr,Mo 或 W 时)或者是六方 $D8_8$结构(例如 M=Mo 和 Ti 时)(Franceschi 和 Ricaldone,1984;Massalski 等,1990)。这些相的大多数是稳定的,为固定成分的化合物,熔点超过2000℃。然而 $D8_8$结构的 Fe_5Si_3只在825℃和1060℃之间稳定,$D8_m$ 结构的 Cr_5Si_3在1500℃以上有一多型性转变(Massalski 等,1990)。Nb_5Si_3和 Ta_5Si_3 在低温下是 $D8_m$ 结构,在高温下是 $D8_l$结构(Parthé 等,1955;Massalski 等,1990)。各种正方 M_5Si_3相(例如 M=V,Nb,Ta,Cr,Mo 或 W)以及 Hf_5Si_3,如果含有少量的间隙杂质,特别是碳,它们的晶体结构是 $D8_8$(Parthé 等,1955;Goldschmidt,1967b;Franceschi 和 Ricaldone,1984)。在其它的金属间化合物中也观察到了间隙杂质的这种稳定化作用(Gschneidner,1993)。

·p.759·

作为高温结构材料应用,最具有吸引力的 M_5Si_3相是六方 $D8_8$结构的 Ti_5Si_3,它的熔点是2130℃,具有高强度、高硬度、低密度(Liu 等,1988;Beaven 等,1989;Rosenkranz 等,1992;Kumar 和 Liu,1993)。据报道其密度值在4.0—4.5g/cm^{3}之间(Shaffer,1964;Beaven 等,1989;Fleischer 和 Zabala,1990a;Frommeyer 等,1990),杨氏模量约为150GPa(Beaven 等,1989;Frommeyer 等,1990),各向异性的热膨胀系数大约为6×10^{-6}/K(Frommeyer 等,1990;Nakashima 和 Umakoshi,1992)。Ti_5Si_3有特别高的强度是和很低的断裂韧性及脆延转变温度高於1000℃相关连的(Liu 等,1988;Frommeyer 等,1990;Vehoff,1992;Ve-

hoff 等，1993)。Ti_5Si_3的抗氧化性能不及 NiAl，但比 TiAl 高(Liu 等，1988；Murata 等，1991；Thom 等，1993)。

和其它金属间化合物一样，预计将 Ti_5Si_3和另一些没有什么脆性的相结合可以降低脆性，在 Ti_5Si_3中采取降低 Si 含量、用 Cr 和 Zr 合金化以生成三相的 Ti_5Si_3基合金，确实能降低产生裂纹的倾向(Liu 等，1988)。非定向凝固的共晶 Ti-Ti_5Si_3合金表现出优良的综合性能，其强度、蠕变抗力和断裂韧性都比较高(Crossman 和 Yne，1971；Frommeyer 等，1990)。在 Ti_3Al 和 Ti_5Si_3的复合基础上开发了一种有希望的材料(Wu 等，1989)。已经就有关相平衡(J. S. Wu 等，1991)、显微组织与性能的关系(Wagner 等，1991)、蠕变(Es-Souni 等，1992a，d)和断裂韧性(Vehoff，1992，1993)等几方面研究了用 Nb 进一步合金化的 Ti_3Al-Ti_5Si_3合金以及类似的合金。除了铸锭冶金以外，还研究了气体喷雾制粉的粉末冶金法(Es-Souni 等，1992b，c)和机械合金化(Calka 等，1991)，也考虑了燃烧合成法(Bhaduri，1992)。已推荐 Ti_5Si_3作为复合材料中的组成相(Kumar，1991；Shah 和 Anton，1992b)，也就是作为陶瓷增强的复合材料的基体(Meschter 和 Schwartz，1989；Bhattacharya，1991)，或者作为 $MoSi_2$基复合材料中的增强相(Wiedemeier 和 Singh，1992；Schwartz 等，1993)。

另一种可选择作为高温用途的相是 Nb_5Si_3，它的熔点是2484℃(Massalski 等，1990)，比 Ti_5Si_3更稳定，有多型性转变。同样，其脆性妨碍了单相 Ni_5Si_3的应用，然而，降低 Si 含量可以得到在脆性 Nb_5Si_3 基体中分布有延性富 Nb 质点的两相 Nb_5Si_3-Nb 合金(Lewandowski 等，1988)。由于裂纹搭桥，这些合金的韧性得到改善(Rigney 等，1991；Mendiratta 等，1991；Mendiratta 和 Dimiduk，1993)。研究了这些合金中的相的相互关系及快速凝固的影响(Cockeram 等，1991；Bertero 等，1991b)。Nb_5Si_3易发生灾害性氧化(Westbrook 和 Wood，1964)，Nb_5Si_3-Nb 合金在氧和氢气中暴露会发生脆化(Rigney 等，1992)。

另一些 M_5Si_3相在应用方面不具有吸引力，因而很少研究。可以用机械合金化方法制备 M_5Si_3，而且用机械合金化可以得到 Ta_5Si_3非晶(Kumar 和 Mannan，1989)。Y_5Si_3和三元相 $Y_5(Si,Ge)_3$作为贮氢材料是令人感兴趣的(McColm 和 Ward，1992)。

11.11.4 MSi 相

·p. 760·

过渡族金属的硅化物 CrSi、MnSi、FeSi 和 CoSi 是立方的 B20结构，而 NiSi 和贵金属硅化物 PtSi、IrSi 和 PdSi 为斜方的 B31结构(Massalski 等，1990)。MSi 相，特别是 PtSi 和 NiSi，是电子器件中重要的薄膜材料(Eizenberg 等，1981；Cohen 等，1982；Murarka，1984；Tu 等，1983；Appelbaum 等，1984)。对这些相和有关 Pd_2Si 的研究工作密切联系在一起进行了研究，这些内容已在11.11.2节中论述。面且所引用的有关出版物一般都是针对感兴趣的硅化物薄膜 NiSi 除了用于电子器件外，它还可用做抗氧化涂层的组成相(Meier，1987)以及高导热性的热贮存材料(Wilson 和 Cavin，1992)。IrSi 在 $MoSi_2$/Ir 层中形成，它被考虑作为碳-碳复合材料的涂层(Chou，1990；Chou 和 Nieh，1990)。MnSi 和 CoSi 的热电势高(Samsonov 和 Vinitskii，1980)，因此是有希望的热电发电材料(Sakata 和 Nishida，1976)。特别推荐了 CoSi-$CrSi_2$热电堆(Sakata 和 Tokushima，1963)。

11.11.5 二硅化物

过渡族金属的 MSi_2相(M=Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Cr,Mo 或 W)为正方 $C11_b$ 结构、六方 C40结构或斜方 C49和 C54结构,并有扩大了的固溶体区(Kudielka 和 Nowotny,1956)。这些晶体结构是密切相关的,因为是同样的结构单元只有堆垛方式不同(Nowotny,1963)。

已经知道具有 $C11_b$ 结构的 $MoSi_2$已广泛用做高温炉的加热元件,使用温度可达1700℃,因为这种化合物具有优良的电性能和极好的抗氧化性能(Fitzer 和 Rubisch,1958;Tamura,1961;Schrewelius 和 Magnusson,1966;Schlichting,1986)。在其它的富 Mo 硅化物中没有这种高抗氧化性,这是因为 $MoSi_2$形成了有保护作用的、玻璃状的、粘附力很强的 SiO_2膜,而挥发性的 Mo 的氧化物已经预先蒸发(Fitzer,1955;Kieffer 和 Benesovsky,1956;Lee 等,1991;Meier 和 Pettit,1992)。然而在大约300—600℃之间的中等温度下,$MoSi_2$由于灾害性氧化而发生氧化性碎裂(Fitzer,1955;Westbrook 和 Wood,1964;Chou 和 Nieh,1993a),这种现象发生在晶界和微观缺陷处,因而可以通过避免产生晶界和微观缺陷来减少碎裂(Chou 和 Nieh,1993b)或者用少量 Fe 和 Re 合金化(Ban 和 Ogilvie,1966)也可减少碎裂。$MoSi_2$的这种优良的抗氧化性能使它成为一种保护涂层材料(Fitzer,1952;Motojima 等,1982;Packer,1989;Chou,1990;Petrovic,1993)。除了这些高温应用外,$MoSi_2$也是很好的制作电子器件的材料,可用做 Si 膜的基片(Campisi 等,1981),或用做 VLSI 回路中的薄膜互联器(Chow 等,1980;Murarka,1984;Urwank 等,1985;并参阅11.11.2节)。详细分析了薄膜中硅化物形成的动力学(d'Heurle,1993b)。

·p.761·

最近,正在考虑将 $MoSi_2$用做高温结构材料,同时各种材料的研究工作正在进展之中(Lugscheider 等,1991;Kumar 和 Liu,1993;Petrovic,1993;Hardwick 等,1993)。已测出 $MoSi_2$的弹性常数(Nakamura 等,1990;Nakamura,1991;Srinivasan 和 Schwarz,1992)。已经就位错组态和滑移系(Umakoshi 等,1990a,b;Moloy 等,1992;Evans 等,1993;Rao 等,1993)、孪生(Mitchell 等,1992)、和蠕变(Tamura,1961;Kimura 等,1990;Sadananda 和 Feng,1993)等几方面分析了 $MoSi_2$的塑性变形行为。脆延转变在1000℃左右或更高的温度下发生,这取决于显微组织和杂质含量(Umakoshi 等,1991;Aikin,1992;Srinivasan 等,1993;Petrovic,1993)。$MoSi_2$的延性和韧性可以采用特殊的工艺方法来改善(Tiwari 等,1991;Castro 等,1992;Patankar 和 Lewandowski,1993)。用 C 微合金化以避免在晶界产生 SiO_2层(Maloy 等,1991;Jayashankar 和 Kaufman,1992)、利用一层软的可传播位错的表面膜(Czarnik 等,1993)、或者附着一个延性的第二相——通常是富 Nb 相(Lu 等,1991;Xiao 和 Abbaschian,1992;Venkkateswara Rao 等,1992;Alman 和 Stoloff,1992)。这些方法都可以改善 $MoSi_2$的延性。在 $MoSi_2$的基体中加入硬的第二相,特别是陶瓷,以阻止裂纹生长,也可以提高 $MoSi_2$的韧性(参阅 Bhattacharya 和 Petrovic,1991;H. Chang 等,1992)。

鉴于第二相的有益作用,一直在研究 $MoSi_2$与其它相的复合,以开发新的 $MoSi_2$基复合材料(Meschter 和 Schwartz,1989;Shah 等,1990;Yang 等,1990;Boettinger 等,1992;Petrovic 和 Vasudevan,1992;Wiedemeier 和 Singh,1992;Petrovic,1993;Sadananda 和 Feng,1993)。大多数的研究工作集中在 $MoSi_2$-SiC 系(Bhattacharya 和 Petrovic,1991;

Henager 等，1992a；Jayashankar 和 Kaufman，1992；Suzuki 等，1992；Alman 和 Stoloff，1993；Feng 和 Michel，1993；Jeng 等，1993；Ting，1993)。另外一些专门研究的合金系有 $MoSi_2$-TiC(Yang 和 Jeng，1990；Chang 和 Gibala，1993)和 $MoSi_2$-Al_2O_3(Alman 等，1991；Y. S. Kim 等，1991；Meschter，1991)、还有共晶 $MoSi_2$-Mo_5Si_3(Mason 和 Van Aken，1993)和 $MoSi_2$-$Er_2Mo_3Si_4$(Patrick 和 Van Aken，1993)、用延性相韧化的系列 $MoSi_2$-Nb/Ta(Carter 和 Martin，1990；Lu 等，1991；Alman 和 Stoloff，1992；Venkkateswara Rao 等，1992)和 $MoSi_2$-Mo 系(Deve 等，1992)。此外，还考虑用 $MoSi_2$作为其它复合材料中的增强相，例如在 SiC 基(Lim 等，1989)或在铍化物基(Bruemmer 等，1993)复合材料中做增强相。

正方 $C11_b$ 结构的 WSi_2是一种具有高抗氧化性能的二硅化物，它和 $MoSi_2$一样，在高温下生成一层玻璃状的、致密的、粘附力强的 SiO_2氧化膜，因而具有高的抗氧化性能(Kieffer 和 Benesovsky，1956)。在中温发生灾害性氧化(Westbrook 和 Wood，1964)。研究了 WSi_2的弹性常数(Nakamura，1991)和高温下的塑性变形(Kimura 等，1990)。WSi_2除了可能应用于高温以外，它在电子器件中用做薄膜材料也是令人感兴趣的(Olowolafe 等，1979；Murarka，1984)。

斜方 C54结构的 $TiSi_2$是抗氧化的，也是由于表面生成了玻璃状的、粘附性强的 TiO_2-SiO_2氧化膜(Kieffer 和 Benesovsky，1956；Rahmel 和 Spencer，1991)。由于 $TiSi_2$的抗氧化性能好、密度低，也被考虑用做高温结构材料(Lugscheider 等，1991；Rosenkranz 等，1992；Kumar 和 Liu，1993)。它可以用机械合金化方法制成(Calka 等，1991；Matteazzi 等，1992)，已制备出了 $TiSi_2$单晶(Thomas 等，1987；Peshev 等，1989)，并分析了显微组织(Jia 等，1989)，测定了热膨胀系数、弹性模量、硬度、屈服强度、蠕变抗力和断裂韧度等数据(Lugscheider 等，1991；Rosenkranz 和 Frommeyer，1992；Vehoff，1993)。除了高温用途以外(Kumar 和 Liu，1993)。将 $TiSi_2$用做电子器件中的薄膜材料也在研究之中(Murarka，1984)。

·p. 762·

斜方 C49结构的 $ZrSi_2$具有良好的物理性能和力学性能可作为高温结构材料应用(Rosenkranz 和 Frommeyer，1992)。和其它二硅化物一样，它的断裂韧性低，脆延转变温度约为900℃(Vehoff，1993)。虽然整体 $ZrSi_2$不形成致密的、粘附性好的氧化膜(Kieffer 和 Benesovsky，1956)，但是在 Zr 上面涂覆一层 $ZrSi_2$，有很好的抗氧化性能(Caillet 等，1978)。

二硅化物 VSi_2、$NbSi_2$和 $TaSi_2$具有六方 C40结构(Kudielka 和 Nowotny，1956)。测定了 VSi_2的弹性常数(Fleischer 等，1989b；Nakamura，1991)、硬度和近似的脆延转变温度(Fleischer 等，1990)。VSi_2在电子器件中的应用正在研究之中，同时还研究了它的薄膜形成反应(Lim 和 Stark，1984)。$TaSi_2$已成功地用于微信息处理机和其它的电子器件中(Murarka，1984)。详细研究了 $TaSi_2$的薄膜形成机制(Maa 等，1985；Natan，1985；Nava 等，1985)。

正在考虑将六方 C40结构的 $CrSi_2$应用于高温(Kumar 和 Liu，1993)，虽然它在1200℃不生成致密的、粘附性好的、有保护作用的氧化膜(Kieffer 和 Benesovsky，1956；Grabke 和 Brumm，1989)。已制备出了 $CrSi_2$单晶(Peshev 等，1989)，并研究它的弹性(Nakamura，

1991)和塑性变形行为(Umakoshi 等,1991)。正在研究将 $CrSi_2$用做电子器件中的薄膜转接器(Tu 等,1980;Appelbaum 等,1984)。它的温差电势大(Samsonov 和 Vinitskii,1980;Nishida 和 Sakata,1978),已推荐用做热电材料,例如一种用于热电发电器的 $CrSi_2$-CoSi 温差电池(Sakata 和 Tokushima,1963;Ohkoshi 等,1988)。

$FeSi_2$是另一个具有高温差电势的二硅化物,也推荐用于热电发电器(Hesse,1969b)。$FeSi_2$为斜方结构,只有在较低温度下才是稳定的,而在较高温度下它分解成 FeSi-Fe_2Si_5两相合金(Nishida,1973;Kojima 等,1990)。此外,它易发生灾害性氧化(Westbrook 和 Wood,1964)。用 Al 掺杂产生 p 型半导体 $FeSi_2$,用 Co 掺杂产生 n 型半导体 $FeSi_2$,这两种材料结合做成热电偶,可用做一种热电发电器(Hesse,1969a)。

$CoSi_2$具有比较简单的六方 C1结构,用于电子器件,大规模集成电路,并已研究了它形成薄膜的条件(Pretorius 等,1985;Catana 等,1992;Mantl,1993;Kumar,1994)。由于 $CoSi_2$的晶体结构简单,预计它可以塑性变形,被考虑用做结构材料(Yamaguchi 等,1993)。分析了 Co-Si 相图(Ishicla 等,1991b;Choi,1992),用从头计算研究了 $CoSi_2$的电子分布(Sen Gupta 和 Chatterjee,1986),用正电子湮没法测定了空位形成焓(Ito 等,1993)。已知 $CoSi_2$有很好的抗氧化性能(Anton 和 Shah,1989),根据位错组态和滑移系详细分析了 $CoSi_2$的塑性变形行为(Takeuchi 等,1991,1992,Ito 等,1993;Suzuki 和 Takeuchi,1993;Yamaguchi 等,1993;Anongba 和 Steinemann,1993)。

·p. 763·

对 $NiSi_2$的研究工作首先是针对做电子薄膜器件方面的用途(Kumar,1994),考虑到这些用途,详细研究了有关 $NiSi_2$薄膜的形成条件(Tu 等,1983;d'Heurle 等,1984;Singh 和 Khokle,1987),以及在 $NiSi_2$上薄氧化膜的形成(Cros,1983)。除了这些应用外,还就作为热贮存材料的用途研究了它的热膨胀行为(Wilson 和 Cavin,1992)。最后,注意到在 $NiSi_2$中加入 Ni 和 Al 合金化可以产生不同颜色的相,如浅蓝色、黄色、白色以及由这些颜色变化而成的各种颜色,将这些合金用做宝石是令人感兴趣的(Cortie 等,1991)。

11.12 前 景

正如本章前言中所述,在此只能选择有限的一些金属间化合物进行评述,而已知的金属间化合物相的数量是很大的(Villars 和 Calvert,1991),在前面各节中,还有许多相没有提到,而且这些相也在研究之中。例如商业金属合金中的强化相或脆化相。这可以用拓扑密排的 μ、σ、χ 及有关的相为例来说明(Nevitt,1963;Bardos 等,1966;Benjamin 等,1966;Hall 和 Algie,1966;Sinha,1973)。由于这些拓扑密排相脆性的影响,它是许多金属合金中的一个问题,但是如果分布适当,它们也可以作为强化相(Pickering,1976;Bhandarkar 等,1976;Gaspard 等,1977;Sauthoff 和 Speller,1982;Schumacher 和 Sauthoff,1987;Sha 等,1993)。对于大多数了解不多的相还没有进行充分研究,这就不可能建立数据库,从而估计这些相的可能用途。因此非常需要对这些了解不多的金属间化合物的基本性能进行测试,特别是对有关结构、相图、密度、导电性、导热性、弹性常数和扩散系数等进行研究测试。

至于那些了解得较多的相,它们有的已经选作为实用材料进行开发,或者被考虑作为新的开发研究的对象,但是对于它们各种性能的物理本质,以及在生产和使用时所表现的

行为都了解得不够，这就妨碍了目前研究工作的进展。结构材料的开发一般都得到复杂的多相金属化合物合金，为了获得高强度、高抗蚀性及足够的可成形性，根据相成分和相分布对这些合金进行了优化。然而对于这些金属间化合物来说，合金元素对有关相的基本性能的影响尚不十分了解。人们需要知道一种成分的变化，特别是相的变化，将以何种方式影响性能（例如弹性模量）的变化。希望对有意义的有关合金系做更多的实验工作，以获得尚欠缺的数据，同时还希望进行更多的理论研究，包括量子力学的从头计算，以了解用特定方法，加入特定的合金化元素，合金性能为什么会发生变化。对一些基本规律缺乏了解这不只是金属间化合物存在的问题，不过这个问题对金属间化合物来说更为突出，因为金属间化合物的性能随成分的变化而改变的程度比人们熟知的金属合金系更大，例如键合特征就是如此。

•p. 764•

在应用方面，确定了可用做各种功能材料的金属间化合物合金，并得到成功的应用，例如 FeCo 磁性合金，A15结构的超导材料。这些材料中，有的变形能力小，有的甚至不能加工变形，致使材料制造困难，这是需要继续研究的课题。采用在其它类型的材料中开发出的新技术，使这些材料取得了很大进展。特别是目前正在研究的做结构材料的脆性金属间化合物和更脆的金属陶瓷生产工艺中所取得的实际经验，对这些材料的研究开发可能都是有用的。

目前，在金属间化合物中最令人感兴趣的是能在高温下应用的金属间化合物新型结构材料，而且这种兴趣与日俱增。在典型的 Ni_3Al，Ti_3Al 和 TiAl 的基础上，以及通称为镍铝化合物和钛铝化合物方面的少数几项研究工作，已经进展到了商业化的边缘，但是和其它一些先进的材料（例如现代工程陶瓷）相比，对于金属间化合物的研究还是处于初级阶段，为了解决制造工艺中的问题，以及使性能适合于特定用途的要求，还需要做更多的实验室的和理论方面的工作。

•p. 765•

很先进的镍铝化合物和钛铝化合物只能用到1000℃左右，因为如前所述，在高温下它们的强度或抗氧化性能，或者这二者都是有限的（Sauthoff，1994）。当温度大大超过1000℃时，应当使用其它高熔点的稀有金属相，这些相是可以得到的，举例示于图11-34（Sauthoff，1992）。与镍铝化合物和钛铝化合物相比，稀有金属化合物的强度更高，更脆，晶体结构更复杂，搬运装卸困难，因此它们被认为是

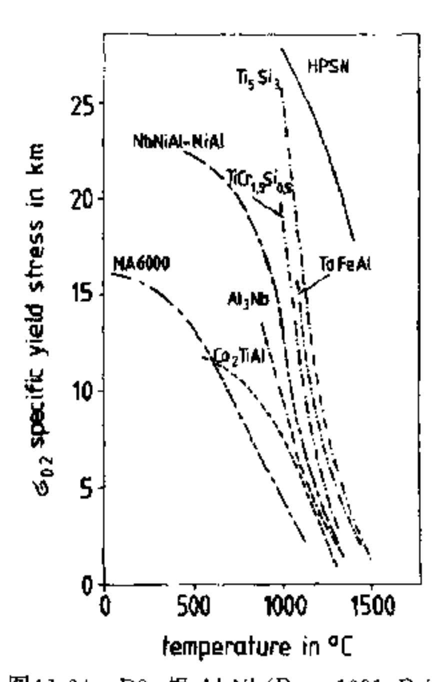


图11-34　$D0_{22}$相 Al_3Nb（Reip，1991；Reip 和 Sauthoff，1993）、Heusler-型相 Co_2TiAl（Sauthoff，1990b）、Laves 相 $TiCr_{1.5}Si_{0.5}$和 TaFeAl（Sauthoff，1990b；Machon，1992）、在 Laves 相 NbNiAl 中有15Vol％NiAl 的两相合金 NbNiAl-NiAl（Sauthoff，1990b；Machon，1992）、六方 $D8_8$相 Ti_5Si_3（Frommeyer 等，1990）与高温合金 MA6000（拉伸）（Inco，1982）及热压氮化硅陶瓷 HPSN（抗弯强度上限）（Porz 和 Grathwohl，1984）进行比较时合金的比例屈服强度（每单位重量密度压缩0.2％的容许应力，应变速率$10^{-4}s^{-1}$）与温度的函数关系

奇特的。然而这些奇特的相可以作为金属高温合金与陶瓷之间的一个中间区域的补充，从图11-34可以清楚看出这一点。稀有金属化合物与较软的相复合成为具有合适显微组织的多相合金，可减少其脆性，即使与强硬相复合也可以通过阻止裂纹生长来改善韧性。优化显微组织可以得到最佳的力学性能，这就要求严格控制工艺过程。

然而应当强调，不能期望得到与现有一般金属合金性能相似的新的金属间化合物材料。在很少情况下达到的"延性化"[特别是 Ni_3Al 和 $(Fe、Co、Ni)_3V$]是依靠相当特殊的机制得到的，预计在其它的金属间化合物中并不都能取得这种效果。因而应当把金属间化合物看成是一类它本身具有各种各样性能的材料，这类材料的性能与其它材料有明显区别，而且这类材料的性能在很宽的范围内变化，这个变化范围相当于一边是金属，一边是非金属。这样就可根据实际应用和材料科学的发展，为多方面的研究开发提供了极大的可能性。

最后注意到，更多的兴趣是集中在用做飞机气轮机叶片的金属间化合物的研究上。这方面的应用是非常需要的，同时是否在成本允许的条件下能解决强度、延性、韧性、抗腐蚀性能等所有问题，尚不清楚。为了推广新的金属间化合物材料，目前更值得做的工作可能是在一般技术方面的应用。举一个例子，就是汽车发动机材料，它需要强度高，部件轻，有足够的抗腐蚀性能。脆性不是主要问题，因为设计者已经在试验用陶瓷材料制作汽车阀门。然而，新材料与金属发动机材料在物理性能方面必须相匹配，特别是热膨胀和热导率要适应。这个要求与金属间化合物的特性是一致的，例如硬度、脆性、主要是金属键和物理性能等。因此，预计新的金属间化合物材料，在制作汽车发动机和类似用途中将起着重要作用。

11.13 致　谢

在整整10年中，作者对金属间化合物的研究工作得到了 Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) 和 Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) 的大力支持，在此表示衷心感谢。作者感谢许多同事们，他们的研究工作已列入参考文献中，这些工作很有价值，并有助于问题的讨论，特别是作者在 Max-Planck-Institut für Eisenforschung 一起工作的同事们的工作。作者感谢 Erika Bartsch 夫人对各种金属间化合物合金所做的大量电子显微镜方面的工作，以及 Gerhard Bialkowski 先生对于很脆的材料所做的大量力学性能试验工作。

Common Met. 172–174, 1036–1043.
Bertero, G. A., Hofmeister, W. H., Robinson, M. B., Bayuzick, R. J. (1991a), *Metall. Trans. 22A*, 2713–2721.
Bertero, G. A., Hofmeister, W. H., Robinson, M. B., Bayuzick, R. J. (1991b), *Metall. Trans. 22A*, 2723–2732.
Bertram, M., Paufler, P. (1983), *Cryst. Res. Technol. 18*, 5–11.
Bewlay, B. P., Chang, K.-M., Sutliff, J. A., Jackson, M. R. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 417–424.
Bhaduri, S. B. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1277–1281.
Bhandarkar, M. D., Bhat, M. S., Parker, E. R., Zackay, V. F. (1976), *Metall. Trans. 7A*, 753–760.
Bhattacharya, A. K. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2707–2710.
Bhattacharya, A. K., Petrovic, J. J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2700–2703.
Bhattacharya, A. K., Ho, C. T., Sekhar, J. A. (1992), *J. Mater. Sci. Lett. 11*, 475–476.
Bi, Y. J., Abell, J. S. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 543–546.
Bidaux, J.-E., Ahlers, M. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 310–313.
Bieler, T. R., Noebe, R. D., Whittenberger, J. D., Luton, M. J. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 165–170.
Bieler, T. R., Whittenberger, J. D., Luton, M. J. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1149–1154.
Bittence, J. C. (1987), *Adv. Mater. Processes 12/87*, 35–39.
Blau, W., Himsel, A., Kleinstück, K. (1980), *Phys. Status Solidi (b) 100*, 541–549.
Bobeth, M., Pompe, W., Schumann, E., Rühle, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2669–2676.
Boettinger, W. J., Perepezko, J. H., Frankwicz, P. S. (1992), *Mater. Sci. Eng. A155*, 33–41.
Boettner, R. C., Stoloff, N. S., Davies, R. G. (1966), *Trans. AIME 236*, 131–133.
Bohn, H. G., Schumacher, R., Vianden, R. J. (1987a), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 123–126.
Bohn, H. G., Williams, J. M., Barrett, J. H., Liu, C. T. (1987b), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 127–133.
Bond, G. M., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K. (1989), *Acta Metall. 37*, 1407–1413.
Bondarev, B., Anoshkin, N., Molotkov, A., Notkin, A., Elagin, D. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 1009–1014.
Bose, S. K., Kudrnovsky, J., Jepsen, O., Andersen, O. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 25–30.
Boulghallat, M., Gerard, N. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1052–1057.
Bowden, D. M. (1989), *Mater. Manufact. Processes 4*, 85–101.
Bowman, R. R. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 145–156.
Bowman, R. R., Noebe, R. D. (1989), *Adv. Mater. Processes 8/89*, 35–40.
Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. Toronto: Van Nostrand, pp. 102–422.
Bradley, A. J. (1951), *JISI 168*, 233–244.
Bradley, A. J., Taylor, A. (1938), *Proc. R. Soc. A166*, 353–375.
Brady, M. P., Hanrahan, R. J., Jr., Elder Randall, S. P., Verink, E. D., Jr. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 115–120.
Brand, R., Webb, W. W. (1969), *Solid State Commun. 7*, 19–25.
Bremer, F. J., Beyss, M., Wenzl, H. (1988), *Phys. Status Solidi (a) 110*, 77–82.
Brennan, P. C., Kao, W. H., Yang, J.-M. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1399–1404.
Brill, U., Klöwer, J. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 963–968.
Brimhall, J. L., Bruemmer, S. M. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1747–1752.
Brock, G. W. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 2679–2682.
Brooks, C. R., Cao, S. (1992), *Phil. Mag. A65*, 327–353.
Brooks, C. R., Spruiell, J. E., Stansbury, E. E. (1984), *Int. Met. Rev. 29*, 210–248.
Brown, N. (1959), *Phil. Mag. 4*, 693–704.
Brown, S. A., Pope, D. P., Kumar, K. S. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 723–729.
Brückner, W. (1969), Dr. rer. nat. Thesis, Technische Universität Dresden, pp. 1–126.
Bruemmer, S. M., Brimhall, J. L., Henager, H., Jr. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites*: Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 257–262.
Bruemmer, S. M., Arey, B. W., Henager, C. H., Jr. (1992a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 425–432.
Bruemmer, S. M., Charlot, L. A., Brimhall, J. L., Henager, C. H., Jr. (1992b), *Phil. Mag. A65*, 1083–1094.
Bruemmer, S. M., Brimhall, J. L., Henager, C. H., Jr., Hirth, J. P. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 799–806.
Brukl, C., Nowotny, H., Benesovsky, F. (1961), *Monatsh. Chem. 92*, 967–980.
Brumm, M. W., Grabke, H. J. (1992), *Corros. Sci. 33*, 1677–1690.
Bryant, J. D., Kampe, S. L., Sadler, P., Christodoulou, L. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 2009–2020.
Buckley, R. A. (1975), *Met. Sci. 9*, 243–247.
Bunk, W. G. J. (1992), in: *Basic Technologies for Fu-*

Riedi, P. C., Abell, J. S., Mohn, P., Schwarz, K. (1986), *J. Phys. F16*, L141–L144.
Arzt, E., Rösler, J. (1988), *Acta Metall. 36*, 1053–1060.
Arzt, E., Göhring, E., Grahle, P. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 861–866.
Asano, S., Ishida, S. (1988), *J. Phys. F18*, 501–515.
Ashby, M. F., Edward, G. H. Davenport, J., Verrall, R. A. (1978), *Acta Metall. 26*, 1379–1388.
Ashby, M. F., Blunt, F. J., Bannister, M. (1989), *Acta Metall. 37*, 1847–1857.
Ashok, S., Kain, K., Tartaglia, J. M., Stoloff, N. S. (1983), *Metall. Trans. 14A*, 1997–2003.
Asta, M., van Schilfgaarde, M., De Fontaine, D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 153–158.
Aswath, P. B., Suresh, S. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 817–828.
Au, Y. K., Wayman, C. M. (1972), *Scr. Metall. 6*, 1209–1214.
Austin, C. M., Kelly, T. J. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 143–150.
Ayer, R., Ray, R. (1991), *Metall. Trans. 22A*, 1901–1910.
Baeslack, W. A., III, Cieslak, M. J., Headley, T. J. (1988), *Scr. Metall. 22*, 1155–1160.
Baker, I. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 835–836.
Baker, I., Gaydosh, D. J. (1987), *Mater. Sci. Eng. 96*, 147–158.
Baker, I., George, E. P. (1992), *Met. Mater. 8*, 318–323.
Baker, I., Munroe, P. R. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 425–452.
Baker, I., Nagpal, P. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 463–473.
Baker, I., Liu, F., Nagpal, P., Munroe, P. R. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 533–538.
Baker, I., Yuan, J., Schulson, E. M. (1993), *Metall. Trans. 24A*, 283–292.
Bakker, H. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids:* Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). Orlando, FL: Academic, pp. 189–256.
Bakker, H., Ommen, A. (1978), *Acta Metall. 26*, 1047–1053.
Bakker, H., Westerveld, J. P. A. (1988), *Phys. Status Solidi (b) 145*, 409–417.
Bakker, H., Van Winkel, A., Waegemaekers, A. A. H. J., Van Ommen, A. H., Stolwijk, N. A., Hatcher, R. D. (1985), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments:* Dayananda, M. A., Murch, G. E. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 39–63.
Bakker, H., Lo Cascio, D. M. R., Di, L. M. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Properties:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, 433–448.
Balankin, A. S. (1984), *Sov. Phys. Solid State 26*, 1912–1913.
Ball, A., Smallman, R. E. (1966), *Acta Metall. 14*, 1349–1355.
Ball, J., Gottstein, G. (1993), *Intermetallics 1*, 191–208.
Balsone, S. J. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 219–234.
Ban, Z., Ogilvie, E. (1966), *Trans. AIME 236*, 1738–1742.
Bardos, A. M., Bardos, D. I., Beck, P. A. (1963), *Trans. AIME 227*, 991–993.
Bardos, D. I., Gupta, K. P., Beck, P. A. (1961), *Trans. AIME 221*, 1087–1088.
Bardos, D. I., Malik, R. K., Spiegel, F. X., Beck, P. A. (1966), *Trans. AIME 236*, 40–48.
Barinov, S. M., Evdokimov, V. Y. (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 801–804.
Barinov, S. M., Evdokimov, V. Y., Shevchenko, V. Y. (1992), *J. Mater. Sci. Lett. 11*, 1347–1348.
Bartels, A., Seeger, J., Mecking, H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1179–1184.
Barth, E. P., Tien, J. K., Uejo, S., Kambara, S. (1992), *Mater. Sci. Eng. A153*, 398–401.
Bartholomeusz, M. F., Yang, Q., Wert, J. A. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 389–394.
Bassi, C., Peters, J. A., Blank-Bewersdorff, M. (1991), *Technische Rundschau Sulzer 1*, 5–9.
Batterman, B. W., Barrett, C. S. (1964), *Phys. Rev. Lett. 13*, 390–392.
Batterman, B. W., Barrett, C. S. (1966), *Phys. Rev. 145*, 296–301.
Bauer, G. (1939), *Z. Anorg. Allg. Chem. 242*, 1–22.
Beauchamp, P., Dirras, G. (1993), *Phil. Mag. A67*, 813–826.
Beauchamp, P., Dirras, G., Veyssière, P. (1992), *Phil. Mag. A65*, 477–496.
Beaven, P. A., Wu, J. S., Dogan, B., Hartig, C., Seeger, J., Wagner, R. (1989), GKSS-Jahresbericht, pp. 49–61.
Becker, J. D., Sanchez, J. M., Tien, J. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 113–118.
Becker, S., Rahmel, A., Schorr, M., Schütze, M. (1992), *Oxid. Met. 38*, 425–464.
Becker, S., Schütze, M., Rahmel, A. (1993), *Oxid. Met. 39*, 93–106.
Becquart, C. S., Clapp, P. C., Rifkin, J. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 228*, 519–524.
Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1988), *Angew. Chem. 100*, 757–770.
Benci, J. E., Ma, J. C., Feist, T. P. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 397–402.
Bendersky, L. A., Voorhees, P. W., Boettinger, W. J., Johnson, W. C. (1988), *Scr. Metall. 22*, 1029–1034.
Bendersky, L. A., Boettinger, W. J., Biancaniello, F. S. (1992), *Mater. Sci. Eng. A152*, 41–47.
Benjamin, J. S., Giessen, B. C., Grant, N. J. (1966), *Trans. AIME 236*, 224–226.
Bershadsky, E., Josephy, Y., Ron, M. (1991), *J. Less-*

Common Met. 172–174, 1036–1043.
Bertero, G. A., Hofmeister, W. H., Robinson, M. B., Bayuzick, R. J. (1991 a), *Metall. Trans. 22 A*, 2713–2721.
Bertero, G. A., Hofmeister, W. H., Robinson, M. B., Bayuzick, R. J. (1991 b), *Metall. Trans. 22 A*, 2723–2732.
Bertram, M., Paufler, P. (1983), *Cryst. Res. Technol. 18*, 5–11.
Bewlay, B. P., Chang, K.-M., Sutliff, J. A., Jackson, M. R. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 417–424.
Bhaduri, S. B. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1277–1281.
Bhandarkar, M. D., Bhat, M. S., Parker, E. R., Zackay, V. F. (1976), *Metall. Trans. 7 A*, 753–760.
Bhattacharya, A. K. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2707–2710.
Bhattacharya, A. K., Petrovic, J. J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2700–2703.
Bhattacharya, A. K., Ho, C. T., Sekhar, J. A. (1992), *J. Mater. Sci. Lett. 11*, 475–476.
Bi, Y. J., Abell, J. S. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 543–546.
Bidaux, J.-E., Ahlers, M. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 310–313.
Bieler, T. R., Noebe, R. D., Whittenberger, J. D., Luton, M. J. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 165–170.
Bieler, T. R., Whittenberger, J. D., Luton, M. J. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1149–1154.
Bittence, J. C. (1987), *Adv. Mater. Processes 12/87*, 35–39.
Blau, W., Himsel, A., Kleinstück, K. (1980), *Phys. Status Solidi (b) 100*, 541–549.
Bobeth, M., Pompe, W., Schumann, E., Rühle, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2669–2676.
Boettinger, W. J., Perepezko, J. H., Frankwicz, P. S. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 155*, 33–41.
Boettner, R. C., Stoloff, N. S., Davies, R. G. (1966), *Trans. AIME 236*, 131–133.
Bohn, H. G., Schumacher, R., Vianden, R. J. (1987 a), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 123–126.
Bohn, H. G., Williams, J. M., Barrett, J. H., Liu, C. T. (1987 b), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 127–133.
Bond, G. M., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K. (1989), *Acta Metall. 37*, 1407–1413.
Bondarev, B., Anoshkin, N., Molotkov, A., Notkin, A., Elagin, D. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 1009–1014.
Bose, S. K., Kudrnovsky, J., Jepsen, O., Andersen, O. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 25–30.
Boulghallat, M., Gerard, N. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1052–1057.
Bowden, D. M. (1989), *Mater. Manufact. Processes 4*, 85–101.
Bowman, R. R. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 145–156.
Bowman, R. R., Noebe, R. D. (1989), *Adv. Mater. Processes 8/89*, 35–40.
Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. Toronto: Van Nostrand, pp. 102–422.
Bradley, A. J. (1951), *JISI 168*, 233–244.
Bradley, A. J., Taylor, A. (1938), *Proc. R. Soc. A 166*, 353–375.
Brady, M. P., Hanrahan, R. J., Jr., Elder Randall, S. P., Verink, E. D., Jr. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 115–120.
Brand, R., Webb, W. W. (1969), *Solid State Commun. 7*, 19–25.
Bremer, F. J., Beyss, M., Wenzl, H. (1988), *Phys. Status Solidi (a) 110*, 77–82.
Brennan, P. C., Kao, W. H., Yang, J.-M. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1399–1404.
Brill, U., Klöwer, J. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 963–968.
Brimhall, J. L., Bruemmer, S. M. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1747–1752.
Brock, G. W. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering:* Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 2679–2682.
Brooks, C. R., Cao, S. (1992), *Phil. Mag. A 65*, 327–353.
Brooks, C. R., Spruiell, J. E., Stansbury, E. E. (1984), *Int. Met. Rev. 29*, 210–248.
Brown, N. (1959), *Phil. Mag. 4*, 693–704.
Brown, S. A., Pope, D. P., Kumar, K. S. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 723–729.
Brückner, W. (1969), Dr. rer. nat. Thesis, Technische Universität Dresden, pp. 1–126.
Bruemmer, S. M., Brimhall, J. L., Henager, H., Jr. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 257–262.
Bruemmer, S. M., Arey, B. W., Henager, C. H., Jr. (1992 a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 425–432.
Bruemmer, S. M., Charlot, L. A., Brimhall, J. L., Henager, C. H., Jr. (1992 b), *Phil. Mag. A 65*, 1083–1094.
Bruemmer, S. M., Brimhall, J. L., Henager, C. H., Jr., Hirth, J. P. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 799–806.
Brukl, C., Nowotny, H., Benesovsky, F. (1961), *Monatsh. Chem. 92*, 967–980.
Brumm, M. W., Grabke, H. J. (1992), *Corros. Sci. 33*, 1677–1690.
Bryant, J. D., Kampe, S. L., Sadler, P., Christodoulou, L. (1991), *Metall. Trans. 22 A*, 2009–2020.
Buckley, R. A. (1975), *Met. Sci. 9*, 243–247.
Bunk, W. G. J. (1992), in: *Basic Technologies for Fu-*

ture Industries: The 3rd Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments: RIMCOF (Ed.). Tokyo: Japan Industrial Technology Association (JITA), pp. 1–15.
Burany, X. M., Northwood, D. O. (1991), *J. Less-Common Met. 170,* 27–35.
Buschow, K. H. J. (1980), in: *Ferromagnetic Materials,* Vol. 1: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 297–414.
Buschow, K. H. J. (1986), *Mater. Sci. Rep. 1,* 1–64.
Buschow, K. H. J. (1991), *Rep. Prog. Phys. 54,* 1123–1213.
Cadoff, I. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 517–528.
Cahn, R. W. (1989), *Met. Mater. Processes 1,* 1–19.
Cahn, R. W. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 245–270.
Cahn, R. W. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 771–778.
Cahn, R. W. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Properties:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 511–524.
Cahn, R. W. (1993), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 125–136.
Cahn, R. W., Siemers, P. A., Geiger, J. E., Bardhan, P. (1987), *Acta Metall. 35,* 2737–2751.
Caillet, M., Ayedi, H. F., Galerie, A., Besson, J. (1978), in: *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion:* Holmes, D. R., Rahmel, A. (Eds.). London: Applied Science, pp. 387–398.
Calka, A., Radlinski, A. P., Shanks, R. A., Pogany, A. P. (1991), *J. Mater. Sci. Lett. 10,* 734–737.
Campisi, G. J., Bevolo, A. J., Shanks, H. R., Schmidt, F. A. (1981), *J. Appl. Phys. 52,* 5043–5047.
Cao, H. C., Dalgleish, B. J., Dève, H. E., Elliott, C., Evans, A. G., Mehrabian, R., Odette, G. R. (1989), *Acta Metall. 37,* 2969–2977.
Carbone, A. J., Kopp, M. W., Tien, J. K., Lin, S. S., Marcus, H. L., Draper, S. L. (1988), *Scr. Metall. 22,* 1903–1906.
Carlsson, A. E. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 19–23.
Carter, D. H., Martin, P. L. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 131–138.
Castagna, A., Stoloff, N. S. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 673–678.
Castagna, A., Maziasz, P. J., Stoloff, N. S. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1043–1048.
Castro, R. G., Smith, R. W., Rollett, A. D., Stanek, P. W. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 207–212.
Catana, A., Schmid, P. E., Lu, P., Smith, D. J. (1992), *Phil. Mag. A 66,* 933–956.
Cathcart, J. V. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 445–459.
Chakravorty, S., Wayman, C. M. (1976a), *Metall. Trans. 7 A,* 555–568.
Chakravorty, S., Wayman, C. M. (1967b), *Metall. Trans. 7 A,* 569–582.
Chakravorty, S., West, D. R. F. (1985), *Mater. Sci. Technol. 1,* 978–985.
Chakravorty, S., West, D. R. F. (1986), *Mater. Sci. Technol. 2,* 989–996.
Chakravorty, S., Hashim, H., West, D. R. F. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 2313–2322.
Chan, K. S. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 1725–1730.
Chan, K. S. (1992), *Metall. Trans. 23 A,* 497–507.
Chan, K. S. (1993a), *Metall. Trans. 24 A,* 569–583.
Chan, K. S. (1993b), *Metall. Trans. 24 A,* 1095–1105.
Chan, K. S., Kim, Y.-W. (1993), *Metall. Trans. 24 A,* 113–125.
Chang, C. S., Pope, D. P. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 745–750.
Chang, H., Gibala, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1143–1148.
Chang, H., Kung, H., Gibala, R. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 253–258.
Chang, K.-M. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 191–196.
Chang, K.-M., Darolia, R., Lipsitt, H. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburg, PA: MRS, pp. 597–602.
Chang, K.-M., Darolia, R., Lipsitt, H. A. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 2727–2737.
Chang, Y. A., Neumann, J. P., Chen, S.-L. (1991), in: *Alloy Phase Stability and Design:* Stocks, G. M., Pope, D. P., Giamei, A. F. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 131–140.
Chang, Y. A., Pike, L. M., Liu, C. T., Bilbrey, A. R., Stone, D. S. (1993), *Intermetallics 1,* 107–115.
Chapman, G. E., Lau, S. S., Matteson, S., Mayer, J. W. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 6321–6327.
Charlot, L. A., Brimhall, J. L., Thomas, L. E., Bruemmer, S. M., Hirth, J. P. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 99–104.
Chen, C., Chen, G. H. (1988), *Scr. Metall. 22,* 1857–1861.
Chen, C.-P., Chang, Y. A. (1993), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 169–184.
Chen, C. W. (1961), *J. Appl. Phys. 32 Suppl.,* 348S–355S.
Chen, G., Sun, Z., Xie, X. (1991), in: *Advanced Structural Materials (Proc. C-MRS International '90,* Beijing, Vol. 2): Kong, M., Huang, L. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 830–835.
Chen, G., Sun, Z., Zhou, X. (1992), *Mater. Sci. Eng.*

A 153, 597–601.
Chen, G., Zhang, W., Wang, Y., Wang, J., Sun, Z., Wu, Y., Zhou, L. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 319–324.
Chen, K. C., Allen, S. M., Livingston, J. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 373–378.
Chen, X. F., Reviere, R. D., Oliver, B. F., Brooks, C. R. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 45–49.
Chen, Z. Y., Dodd, R. A. (1986), *Scr. Metall. 20*, 1709–1711.
Cheng, C. C., Verhoeven, I. D. (1988), *J. Less-Common Met. 139*, 15–28.
Cheng, G. H., Dayananda, M. A. (1979), *Metall. Trans. 10 A*, 1415–1419.
Cheng, S. C., Wolfenstine, J., Sherby, O. D. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 1509–1513.
Cheng, T. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 771–776.
Cheng, T., Cantor, B. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 696–699.
Chesnutt, J. C. (1990), *Met. Mater. 6*, 509–511.
Chiba, A., Shindo, D., Hanada, S. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 13–18.
Chiba, A., Hanada, S., Watanabe, S. (1992), *Mater. Sci. Eng. A152*, 108–113.
Chin, B. A., Pound, G. M., Nix, W. D. (1977), *Metall. Trans. 8 A*, 1517–1522.
Chin, G. Y., Wernick, J. H. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Vol. 4: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 2654–2655.
Choi, S.-D. (1992), *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 16*, 151–159.
Chou, T. C. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 1131–1136.
Chou, T. C., Nieh, T. G. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 1935–1940.
Chou, T. C., Nieh, T. G. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 2059–2064.
Chou, T. C., Nieh, T. G. (1993 a), *J. Met. 45 (12)*, 14–21.
Chou, T. C., Nieh, T. G. (1993 b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 965–970.
Chou, T. C., Nieh, T. G., Wadsworth, J. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 897–902.
Chou, Y. C., Chou, Y. T. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 461–474.
Choudhury, N. S., Graham, H. C., Hinze, J. W. (1976), in: *Properties of High Temperature Alloys:* Foroulis, Z. A., Pettit, F. S. (Eds.). Princeton: The Electrochemical Society, pp. 668–680.
Chow, T. P., Brown, D. M., Steckl, A. J., Garfinkel, M. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 5981–5985.
Christodoulou, C. N., Takeshita, T. (1993 a), *J. Alloys Compounds 191*, 279–285.
Christodoulou, C. N., Takeshita, T. (1993 b), *J. Alloys Compounds 194*, 31–40.
Christodoulou, L., Parrish, P. A., Crowe, C. R. (1988), in: *High Temperature/High Performance Composites:* Lemkey, F. D., Fishman, S. G., Evans, A. G., Strife, J. R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 29–34.
Chu, F., Pope, D. P. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 399–404.
Chu, F., Pope, D. P. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 331–336.
Chu, W.-Y., Thompson, A. W. (1991), *Metall. Trans. 22 A*, 71–81.
Chu, W.-Y., Thompson, A. W. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 1299–1312.
Chu, W.-Y., Thompson, A. W., Williams, J. C. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 455–462.
Chuang, T. H., Pan, Y. C. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 1187–1193.
Cieslak, M. J., Headley, T. J., Baeslack III, W. A. (1990), *Metall. Trans. 21 A*, 1273–1286.
Clark, A. E. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 531–589.
Clark, J.B., Wright, R. N. (1983), *Metall. Trans. 14 A*, 2295–2301.
Clark, J. B., Hopple, G. B., Wright, R. N. (1983), *Metal. Trans. 14 A*, 889–895.
Clemens, H., Bildstein, H. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 429–435.
Clemens, H., Rumberg, I., Schretter, P., Grahle, P., Lang, O., Wanner, A., Arzt, E. (1993 a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1087–1092.
Clemens, H., Schretter, P., Wurzwallner, K., Bartels, A., Koeppe, C. (1993 b), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 205–214.
Cline, H. E., Walter, J. L., Lifshin, E., Russel, R. R. (1971), *Metall. Trans. 2*, 189–194.
Cockeram, B., Lipsitt, H. A., Srinivasan, R., Weiss, I. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 2109–2114.
Cockeram, B., Saqib, M., Srinivasan, R., Weiss, I. (1992 a), *Scr. Metall. Mater. 26*, 749–754.
Cockeram, B., Srinivasan, R., Weiss, I. (1992 b), *Scr. Metall. Mater. 26*, 755–760.
Cohen, S. S., Piacente, P. A., Gildenblat, G., Brown, D. M. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 8856–8860.
Colgan, E. G. (1990), *Mater. Sci. Rep. 5*, 1–44.
Cortie, M. B., Wai, S., Jones, L. J., Cornish, L. A. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 865–869.
Cotton, J. D., Noebe, R. D., Kaufman, M. J. (1993 a), *Intermetallics 1*, 3–20.
Cotton, J. D., Noebe, R. D., Kaufman, M. J. (1993 b), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 513–522.
Cotton, J. D., Noebe, R., Kaufman, M. J. (1993 c), *Intermetallics 1*, 117–126.
Crimp, M. A., Vedula, K. (1986), *Mater. Sci. Eng. 78*, 193–200.
Crimp, M. A., Vedula, K. (1991), *Phil. Mag. A 63*, 559–570.

Crimp, M. A., Vedula, K. M., Gaydosh, D. J. (1987), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Izumi, O., Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 499–504.

Croker, M. (1990), *Met. Mater. 6*, 623–629.

Cros, A. (1983), in: *Passivity of Metals and Semiconductors:* Froment, M. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 473–476.

Crossman, F. W., Yue, A. S. (1971), *Metall. Trans. 2*, 1545–1551.

Cullers, C. L., Antolovich, S. D., Noebe, R. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 531–536.

Czarnik, C. M., Gibala, R., Nastasi, M. A., Schwarz, R. B., Srinivasan, S. R., Petrovic, J. J. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 597–602.

Dadras, M. M., Morris, D. G. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1245–1250.

Dahl, O. (1936), *Z. Metallkd. 28*, 133–138.

Dahms, M., Seeger, J., Smarsly, W., Wildhagen, B. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1093–1099.

Dahms, M., Leitner, G., Poeßnecker, W., Schultrich, S., Schmelzer, F. (1993), *Z. Metallkd. 84*, 351–357.

Dannöhl, W. (1942), *Arch. Eisenhüttenwes. 15*, 321–330.

Darolia, R. (1991), *J. Met. 43 (3)*, 44–49.

Darolia, R. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 495–504.

Darolia, R., Lahrman, D., Field, R. (1992a), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1007–1012.

Darolia, R., Lahrman, D. F., Field, R. D., Dobbs, J. R., Chang, K. M., Goldman, E. H., Konitzer, D. G. (1992b), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Cahn, R. W., Liu, C. T., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 679–698.

Darolia, R., Chang, K.-M., Hack, J. E. (1993), *Intermetallics 1*, 65–78.

Das, S., Jewett, T. J., Perepezko, J. H. (1993a), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.): Warrendale, PA: TMS, pp. 35–43.

Das, S., Mishurda, J. C., Allen, W. P., Perepezko, J. H., Chumbley, L. S. (1993b), *Scr. Metall. Mater. 28*, 489–494.

DasGupta, A., Horton, J. A., Liu, C. T. (1984), in: *High-Temperature Alloys: Theory and Design:* Stiegler, J. O. (Ed.). Warrendale, PA: TMS/AIME, pp. 115–124.

Dauphin, J., Dunn, B. D., Judd, M. D., Levadou, F. (1991), *Met. Mater. 7*, 422–430.

Davidson, D. L., Anton, D. L. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 807–813.

Davies, R. G. (1963a), *Trans. AIME 227*, 22–25.

Davies, R. G. (1963b), *Trans. AIME 227*, 277–278.

Davies, R. G., Stoloff, N. S. (1965), *Trans. AIME 233*, 714–719.

Dayananda, M. A. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Properties:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 465–484.

de Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R., Niessen, A. K. (1988), in: *Cohesion in Metals – Transition Metal Alloys:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–758.

De Fontaine, D. (1979), in: *Solid State Physics*, Vol. 34: Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic, pp. 73–274.

De Fontaine, D., Asta, M., Wolverton, C., Dreyssé, H. (1991), in: *Proc. Int. Symp. Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 199–207.

De Vos, K. J. (1969), in: *Magnetism and Metallurgy*, Vol. II: Berkowitz, A. E., Kneller, E. (Eds.). New York: Academic, pp. 473–511.

Decamps, P., Gibson, M. A., Morton, A. J., Wolfenden, A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 685–690.

Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H., Warlimont, H. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 1521–1535.

Delobelle, P., Oytana, C. (1983), *Phys. Status Solidi (a) 75*, 625–634.

Denbigh, K. (1971), *The Principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge: Cambridge, University Press, pp. 1–494.

Denquin, A., Naka, S. (1993), *Phil. Mag. Lett. 68*, 13–20.

Destefani, J. D. (1989), *Adv. Mater. Processes 2/89*, 37–41.

DeVan, J. H. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 107–116.

DeVan, J. H., Hippsley, C. A. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 31–40.

Dew-Hughes, D. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering:* Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 4771–4778.

Dew-Hughes, D. (1988), *Met. Mater. 4*, 741–745.

Dew-Hughes, D., Quincey, P. G., Upadhyay, P. L. (1987), *Mater. Sci. Technol. 3*, 936–943.

Dève, H. E., Weber, C. H., Maloney, M. (1992), *Mater. Sci. Eng. A153*, 668–675.

d'Heurle, F. M. (1993a), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.), Warrendale, PA: TMS, pp. 185–201.

d'Heurle, F. M. (1993b), *J. Mater. Res. 3*, 167–195.

d'Heurle, F. M., Gas, P. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 205–221.

d'Heurle, F. M., Petersson, C. S., Baglin, J. E. E., La Placa, S. J., Wong, C. Y. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 4208–4212.

Dickson, R. W., Wachtmann, J. B., Jr., Copley, S. M. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 2276–2279.

Dietrich, D. W. (1990), in: *Metals Handbook*, Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and*

Special-Purpose Materials. Materials Park, OH: ASM, pp. 761–777.
Dimiduk, D. .M, Mendiratta, M. G., Banerjee, D., Lipsitt, H. A. (1988), *Acta Metall. 36*, 2947–2958.
Dimiduk, D. M., Miracle, D. B., Kim, Y.-W., Mendiratta, M. G. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1223–1234.
Dimiduk, D. M., Miracle, D. B., Ward, C. H. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8*, 367–375.
Dimiduk, D. M., Thompson, A. W., Williams, J. C. (1993), *Phil. Mag. A 67*, 675–698.
Dirras, G., Beauchamp, P., Veyssière, P. (1992), *Phil. Mag. A 65*, 815–828.
Dogan, B., Wagner, R., Beaven, P. A. (1991), *Scr. Metall. 25*, 773–778.
Dollar, M., Dymek, S., Hwang, S. J., Nash, P. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 29–34.
Dominguez-Rodriguez, A., Castaing, J. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1207–1211.
Douin, J., Naka, S., Thomas, M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 317–322.
Dowling, J., Donlon, W. T., Allison, J. E. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 561–567.
Doychak, J., Smialek, J. L., Barrett, C. A. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 41–56.
Drasner, A., Blazina, Z. (1991), *J. Less-Common Met. 168*, 289–294.
Dunmead, S. D., Munir, Z. A., Holt, J. B., Kingman, D. D. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 2410–2416.
Durlu, N., Inal, O. T. (1992a), *J. Mater. Sci. 27*, 1175–1178.
Durlu, N., Inal, O. T. (1992b), *J. Mater. Sci. 27*, 3225–3230.
Durlu, N., Inal, O. T., Yost, F. G. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 2475–2479.
Dwight, A. E. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 166–179.
Dymek, S., Dollar, M., Hwang, S. J., Nash, P. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 160–165.
Dymek, S., Dollar, M., Hwang, S. J., Nash, P. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 228*, 1117–1122.
Eckerlin, P., Kandler, H., Stegherr, A. (1971), in: *Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe III, Band 6: Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen:* Hellwege, K.-H., Hellwege, A. M. (Eds.). Berlin: Springer, p. 279.
Edwards, K. M., Gibala, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 665–670.
Ehlers, S. K., Mendiratta, M. G. (1984), *J. Mater. Sci. 19*, 2203–2210.
Eisenstatt, R. L., Wright, R. N. (1980), *Metall. Trans. 11 A*, 1131–1138.
Eizenberg, M., Tu, K. N. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 1577–1585.
Eizenberg, M., Foell, H., Tu, K. N. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 861–864.
Eliezer, D., Froes, F. H., Suryanarayana, C. (1991), *J. Met. 43 (3)*, 59–62.
Ellner, M., Kek, S., Predel, B. (1989), *J. Less-Common Met. 154*, 207–215.
Ellner, M., Kek, S., Predel, B. (1992), *J. Alloys Compd. 189*, 245–248.
Enami, K., Martynov, V. V., Tomie, T., Khandros, L. G., Nenno, S. (1981), *Trans. JIM 22 (5)*, 357–366.
Engell, H.-J., Von Keitz, A., Sauthoff, G. (1991), in: *Advanced Structural and Functional Materials:* Bunk, W. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 91–132.
Enomoto, M., Harada, H. (1989), *Metall. Trans. 20 A*, 649–664.
Enomoto, M., Harada, H., Yamazaki, M. (1991), *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 15*, 143–158.
Erschbaumer, R., Podloucky, R., Rogl, P., Temnitschka, G. (1993), *Intermetallics 1*, 99–106.
Esslinger, P., Smarsly, W. (1991), *MTU Focus 1*, 36–41.
Es-Souni, M., Chen, D., Dogan, B., Wagner, R., Beaven, P. A., Bartels, A. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 525–529.
Es-Souni, M., Wagner, R., Beaven, P. A., Bartels, A. (1992a), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 444–450.
Es-Souni, M., Wagner, R., Beaven, P. A., Schimansky, F.-P., Gerling, R. (1992b), *Scr. Metall. Mater. 26*, 727–732.
Es-Souni, M., Wagner, R., Beaven, P. A., Schimansky, F.-P., Gerling, R. (1992c), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1845–1850.
Es-Souni, M., Wagner, R., Chen, D., Beaven, P. A., Bartels, A., Seeger, J. (1992d), in: *Advanced Structural Materials*, Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 349–354.
Eucken, S., Kobus, E., Hornbogen, E. (1991), *Z. Metallkd. 82*, 640–645.
Evans, A. G., Cannon, R. M. (1986), *Acta Metall. 34*, 761–800.
Evans, D. J., Court, S. A., Hazzledine, P. M., Fraser, H. L. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 567–572.
Fang, J., Schulson, E. M. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 138–145.
Faress, A., Vanderschaeve, G. (1987), *Acta Metall. 35*, 691–699.
Farkas, D., Pasianot, R., Savino, E. J., Miracle, D. B. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 223–228.
Feng, C. R., Michel, D. J. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 1793–1798.
Feng, C. R., Michel, D. J. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1051–1056.
Feng, C. R., Sadananda, K. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 2107–2112.
Feng, C. R., Michel, D. J., Crowe, C. R. (1990a), *Scr. Metall. Mater. 24*, 1895–1900.
Feng, C. R., Smith, H. H., Michel, D. J., Crowe, C.

R. (1990b), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 219–224.
Field, R. D., Lahrman, D. F., Darolia, R. (1991a), *Acta Metall. Mater. 39,* 2951–2959.
Field, R. D., Lahrman, D. F., Darolia, R. (1991b), *Acta Metall. Mater. 39,* 2961–2969.
Field, R. D., Lahrman, D. F., Darolia, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 423–428.
Fiepke, J. W. (1990), in: *Metals Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.* Materials Park, OH: ASM, pp. 782–803.
Fitzer, E. (1952), in: *Pulvermetallurgie* (1. Plansee-Seminar): Benesovsky, F. (Ed.). Reutte, Tirol: Metallwerk Plansee, pp. 244–258.
Fitzer, E. (1955), in: *4. Plansee-Seminar:* Benesovsky, F. (Ed.). Reutte, Tirol: Metallwerk Plansee, pp. 56–79.
Fitzer, E., Gerasimoff, P. (1959), *Z. Metallkd. 50,* 187–196.
Fitzer, E., Rubisch, O. (1958), *Interceram. (7),* 39–40.
Fitzer, E., Schlichting, J. (1983), in: *High Temperature Corrosion:* Rapp, R. A. (Ed.). Houston: National Association of Corrosion Engineers, pp. 604–614.
Fitzer, E., Nowak, W., Maurer, H. J. (1978), in: *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion:* Holmes, D. R., Rahmel, A. (Eds.). London: Applied Science, pp. 313–331.
Fleischer, R. L. (1985), *J. Met. 37 (12),* 16–20.
Fleischer, R. L. (1988), *Scr. Metall. 22,* 743–744.
Fleischer, R. L. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III. Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 305–310.
Fleischer, R. L. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 249–256.
Fleischer, R. L. (1992a), *Platinum Met. Rev. 36,* 138–145.
Fleischer, R. L. (1992b), *Scr. Metall. Mater. 27,* 799–804.
Fleischer, R. L. (1993a), *Acta Metall. Mater. 41,* 863–869.
Fleischer, R. L. (1993b), *Acta Metall. Mater. 41,* 1197–1205.
Fleischer, R. L. (1993c), *J. Mater. Res. 8,* 49–58.
Fleischer, R. L. (1993d), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 165–170.
Fleischer, R. L. (1993e), *J. Mater. Res. 8,* 59–67.
Fleischer, R. L. (1993f), *Metall. Trans. 24A,* 227–230.
Fleischer, R. L., McKee, D. W. (1993), *Metall. Trans. 24A,* 759–763.
Fleischer, R. L., Zabala, R. J. (1990a), *Metall. Trans. 21A,* 1951–1957.
Fleischer, R. L., Zabala, R. J. (1990b), *Metall. Trans. 21A,* 2149–2154.
Fleischer, R. L., Zabala, R. J. (1990c), *Metall. Trans. 21A,* 2709–2716.
Fleischer, R. L., Gilmore, R. S., Zabala, R. J. (1988), *J. Appl. Phys. 64,* 2964–2967.
Fleischer, R. L., Dimiduk, D. M., Lipsitt, H. A. (1989a), *Annu. Rev. Mater. Sci. 19,* 231–263.
Fleischer, R. L., Gilmore, R. S., Zabala, R. J. (1989b), *Acta Metall. 37,* 2801–2803.
Fleischer, R. L., Field, R. D., Denike, K. K., Zabala, R. J. (1990), *Metall. Trans. 21A,* 3063–3074.
Fleischer, R. L., Briant, C. L., Field, R. D. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 463–474.
Flinn, B. D., Rühle, M., Evans, A. G. (1989), *Acta Metall. 37,* 3001–3006.
Flinn, R. A. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering,* Vol. 1: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 859–863.
Foiles, S. M., Daw, M. S. (1987), *J. Mater. Res. 2,* 5–14.
Forbes, K. R., Nix, W. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 749–755.
Forbes, K. R., Glatzel, U., Darolia, R., Nix, W. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 45–57.
Fortnum, R. T., Mikkola, D. E. (1987), *Mater Sci. Eng. 91,* 223–231.
Fox, A. G., Tabbernor, M. A. (1991), *Acta Metall. Mater. 39,* 669–678.
Franceschi, E. A., Ricaldone, F. (1984), *Rev. Chim. Miner. 21,* 202–230.
Freeman, A. J., Hong, T., Lin, W., Xu, J.-H. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 3–18.
Freeman, A. J., Xu, J.-H., Hong, T., Win, W. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 1–14.
Fridberg, J., Törndahl, L.-E., Hillert, M. (1969), *Jernkontorets Ann. 153,* 263–276.
Froes, F. H., Suryanarayana, C., Eliezer, D. (1991), *ISIJ Int. 31,* 1235–1248.
Froes, F. H., Suryanarayana, C., Eliezer, D. (1992), *J. Mater. Sci. 27,* 5113–5140.
Frommeyer, G., Rosenkranz, R., Lüdecke, C. (1990), *Z. Metallkd. 81,* 307–313.
Frommeyer, G., Wunderlich, W., Kremser, T., Liu, Z. G. (1992), *Mater. Sci. Eng. A152,* 166–172.
Frost, H. J., Ashby, M. F. (1982), *Deformation Mechanism Maps.* Oxford: Pergamon, pp. 1–166.
Fu, C. L. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 387–396.
Fu, C. L., Yoo, M. H. (1990), *Phil. Mag. Lett. 62,* 159–165.
Fu, C. L., Yoo, M. H. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 667–672.
Fu, C. L., Yoo, M. H. (1992a), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Be-*

haviour: Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 155–164.

Fu, C. L., Yoo, M. H. (1992b), *Acta Metall. Mater. 40,* 703–711.

Fu, C. L., Yoo, M. H. (1993), *Intermetallics 1,* 59–63.

Fu, C. L., Ye, Y.-Y., Yoo, M. H. (1993a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 21–32.

Fu, C. L., Ye, Y.-Y., Yoo, M. H. (1993b), *Phil. Mag. Lett. 67,* 179–185.

Fuchs, G. E. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 615–620.

Fuchs, G. E. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 847–852.

Fuchs, G. E., Stoloff, N. S. (1988), *Acta Metall. 36,* 1381–1387.

Fuentes-Samaniego, R., Nix, W. D. (1981), *Scr. Metall. 15,* 15–20.

Fujitsuna, N., Ohyama, H., Miyamoto, Y., Ashida, Y. (1991), *ISIJ Int. 31,* 1147–1153.

Fujiwara, T., Yasuda, K., Kodama, H. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 633–637.

Fujiwara, T., Yasuda, K., Kodama, H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 959–964.

Furukawa, S., Inoue, A., Masumoto, T. (1988), *Mater. Sci. Eng. 98,* 515–518.

Furuto, Y. (1984), in: *Niobium:* Stuart, H. (Ed.), Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, pp. 445–494.

Furuya, Y., Sasaki, A., Taya, M. (1993), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 34,* 224–227.

Gao, M., Boodey, J. B., Wei, R. P. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 2135–2138.

Gao, Z. Q., Fultz, B. (1993), *Phil. Mag. B67,* 787–800.

Gaspard, C., Diderrich, E., Leroy, V., Huet, J. J., Habraken, L. (1977), *J. Nucl. Mater. 68,* 104–110.

Geballe, T. H., Hulm, J. K. (1975), *IEEE Trans. Magn. Mag. 11,* 119–124.

Geballe, T. H., Hulm, J. K. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering:* Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 4737–4741.

George, E. P., Liu, C. T., Liao, J. J. (1991a), in: *Alloy Phase Stability and Design:* Stocks, G. M., Pope, D. P., Giamei, A. F. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 375–380.

George, E. P., Pope, D. P., Fu, C. L., Schneibel, J. H. (1991b), *ISIJ Int. 31,* 1063–1075.

George, E. P., Liu, C. T., Pope, D. P. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 365–370.

George, E. P., Liu, C. T., Pope, D. P. (1993a), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 431–436.

George, E. P., Liu, C. T., Pope, D. P. (1993b). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 941–945.

George, E. P., Liu, C. T., Pope, D. P. (1993c), *Scr. Metall. Mater. 28,* 857–862.

Georgopoulos, P., Cohen, J. B. (1981), *Acta Metall. 29,* 1535–1551.

Gibala, R., Chang, H., Czarnik, C. M., Edwards, K. M., Misra, A. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 561–567.

Giegengack, H., Schott, H., Schulze, G. E. R., Ulrich, H.-J. (1966), *Phys. Status Solidi 14,* K189–K193.

Gieseke, B. G., Sikka, V. K. (1992), *Mater. Sci. Eng. A153,* 520–524.

Gieseke, B. G., Alexander, D. J., Sikka, V. K., Baldwin, R. H. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29,* 129–134.

Girgis, K. (1983), in: *Physical Metallurgy:* Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 219–269.

Girifalco, L. A. (1964), *J. Phys. Chem. Solids 25,* 323–328.

Gladyshevskii, E. I., Bodak, O. I. (1982), *Kristallokhimiya Intermetallicheskikh Soedineniy Redkozemelnykh Metallov.* L'vov, Ukraina: Vishcha Shkola, pp. 1–251.

Gladyshevskii, E. I., Bodak, O. I. (1994), in: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice,* Vol. 1: Westbrook, J. H., Fleischer, R. L. (Eds.). Chichester, UK: Wiley.

Gladyshevskii, E. I., Borusevich, L. K. (1966), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. (5),* 159–164.

Glatzel, U., Feller-Kniepmeier, M. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1845–1850.

Glatzel, U., Forbes, K. R., Nix, W. D. (1993a), *Phil. Mag. A67,* 307–323.

Glatzel, U., Forbes, K. R., Nix, W. D. (1993b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 385–390.

Glazova, V. V. (1965), *Dokl. Akad. Nauk SSSR 164,* 569–570.

Glowacki, B. A., Evetts, J. E. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 1961–1966.

Gmelin-Institut (1955), in: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,* Vol. 60A, *1: Kupfer:* Gmelin-Institut (Eds.). Weinheim: Verlag Chemie, pp. 5–6.

Gödecke, T., Köster, W. (1985), *Z. Metallkd. 76,* 676–683.

Gödecke, T., Köster, W. (1986), *Z. Metallkd. 77,* 408–411.

Golberg, D., Shevakin, A. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 251–255.

Goldman, E. H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 83–94.

Goldschmidt, H. J. (1967a), *Interstitial Alloys.* London: Butterworths, pp. 187–195.

Goldschmidt, H. J. (1967b), *Interstitial Alloys.* London: Butterworths, pp. 296–348.

Goldschmidt, H. J. (1969), *J. Inst. Met. 97,* 173–179.

Gonis, A., Sluiter, M., Turchi, P. E. A., Stocks, G. M., Nicholson, D. M. (1991), *J. Less-Common Met. 168,* 127–144.

Goo, E., Duerig, T., Melton, K., Sinclair, R. (1985),

Acta Metall. 33, 1725–1733.
Gordon, D. E., Unni, C. K. (1991), *J. Mater. Sci. 26,* 6183–6189.
Gottstein, G., Nagpal, P., Kim, W. (1989), *Mater. Sci. Eng. A 108,* 195–201.
Gottstein, G., Chang, L., Yung, H. F. (1991), *Mater. Sci. Technol. 7,* 158–166.
Grabke, H. J., Brumm, M. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 245–256.
Grabke, H. J., Steinhorst, M., Brumm, M., Wiemer, D. (1990), *Werkstoffe Korros. 41,* 689–691.
Grabke, H. J., Brumm, M., Steinhorst, M. (1991a), *Fresenius Z. Anal. Chem. 341,* 378–382.
Grabke, H. J., Steinhorst, M., Brumm, M., Wiemer, D. (1991b), *Oxid. Met. 35,* 199–222.
Grabke, H. J., Brumm, M., Steinhorst, M. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8,* 339–344.
Grala, E. M. (1960), in: *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 358–404.
Greenberg, B. A., Indenbaum, V. N., Smirnov, L. V. (1991), *Acta Metall. Mater. 39,* 243–254.
Gregory, E. (1984), in: *Niobium:* Stuart, H. (Ed.). Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, pp. 503–531.
Grensing, F. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 279–294.
Grinthal, R. D. (1956), WADC Technical Report 53-190, 1–57.
Grinthal, R. D. (1958), WADC Technical Report 53-190, 1–80.
Grujicic, M., Tangrila, S., Cavin, O. B., Porter, W. D., Hubbard, C. R. (1993), *Mater. Sci. Eng. A 160,* 37–48.
Grünling, H. W., Leistikow, S., Rahmel, A., Schubert, F. (1983), in: *Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung:* Rahmel, A. (Ed.). Oberursel: DGM, pp. 7–32.
Gschneidner, K. A., Jr. (1993), *J. Alloys Compd. 193,* 1–6.
Guan, J., Dieckhues, G. W., Sahm, P. R. (1994), *Intermetallics 2,* 89–94.
Guard, R. W., Westbrook, J. H. (1959), *Trans. AIME 215,* 807–814.
Gudmundsson, B., Jacobson, B. E. (1988), *Mater. Sci. Eng. 100,* 207–217.
Guertler, W., Guertler, M., Anastasiadias, E. (1969), *A Compendium of Constitutional Ternary Diagrams of Metallic Systems* (WADC Technical Report 58-615). Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, pp. 527–548.
Guha, S., Munroe, P. R., Baker, I. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 633–638.
Guha, S., Baker, I., Munroe, P. R., Michael, J. R. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152,* 258–263.
Guilemany, J. M., Peregrin, F. (1992), *J. Mater. Sci. 27,* 863–868.
Guillet, L., Le Roux, R. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 453–463.
Guo, J. T., Jin, O., Yin, W. M., Wang, T. M. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29,* 783–785.
Guo, X.-Q., Podloucky, R., Freeman, A. J. (1991), *J. Mater. Res. 6,* 324–329.
Gupta, D., Vieregge, K., Rodbell, K. P., Tu, K. N. (1993), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 247–259.
Gupta, K. P., Rajan, N. S., Beck, P. A. (1960), *Trans. AIME 218,* 617–624.
Györffy, B. L., Barbieri, A., Johnson, D. D., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Shelton, W. A., Stocks, G. M. (1991), in: *Alloy Phase Stability and Design:* Stocks, G. M., Pope, D. P., Giamei, A. F. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 3–20.
Haasen, P. (1983), in: *Physical Metallurgy:* Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland/Elsevier, pp. 1341–1409.
Hack, J. E., Brzeski, J. M., Darolia, R. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 1259–1263.
Hack, J. E., Brzeski, J. M., Darolia, R., Field, R. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1197–1202.
Hackenbracht, D., Kübler, J. (1980), *J. Phys. F 10,* 427–440.
Haff, G. R., Schulson, E. M. (1982), *Metall. Trans. A 13,* 1563–1569.
Hafner, J. (1987), *From Hamiltonians to Phase Diagrams.* Heidelberg: Springer, pp. 207–240.
Hafner, J. (1989), in: *The Structure of Binary Compounds:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 147–286.
Hagel, W. C. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 377–404.
Hahn, K. H., Vedula, K. (1989), *Scr. Metall. 23,* 7–12.
Hall, E. L., Livingston, J. D. (1989), in: *Proc. of the 47th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America:* Bailey, G. W. (Ed.). San Francisco: San Francisco Press, pp. 318–319.
Hall, E. O., Algie, S. H. (1966), *Metall. Rev. 11,* 61–88.
Halstead, A., Rawlings, R. D. (1984), *Met. Sci. 18,* 491–500.
Halstead, A., Rawlings, R. D. (1985), *J. Mater. Sci. 20,* 1248–1256.
Hanada, S., Watanabe, S., Sato, T., Izumi, O. (1981a), *Trans. JIM 22,* 873–881.
Hanada, S., Watanabe, S., Sato, T., Izumi, O. (1981b), *Scr. Metall. 15,* 1345–1348.
Hancock, G. F., McDonnell, B. R. (1971), *Phys. Status Solidi (a) 4,* 143–150.
Hao, S. M., Takayama, T., Ishida, K., Nishizawa, T. (1984), *Metall. Trans. 15 A,* 1819–1828.
Hao, S. M., Ishida, K., Nishizawa, T. (1985), *Metall. Trans. 16 A,* 179–185.
Hardwick, D. A., Martin, P. L., Patankar, S. N., Lewandowski, J. J. (1993), in: *Structural Intermetal-*

lics: Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 665–674.

Harmouche, M. R., Wolfenden, A. (1985), *J. Test. Eval. 13,* 424–428.

Harmouche, M. R., Wolfenden, A. (1986), *Mater. Sci. Eng. 84,* 35–42.

Harmouche, M. R., Wolfenden, A. (1987), *J. Test. Eval. 15,* 101–104.

Harris, I. R., McGuiness, P. J. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 1273–1284.

Hasaka, M., Morimura, T., Hisatsune, K., Uchiyama, Y., Kondo, S., Nakashima, H., Furuse, T. (1993a), *Scr. Metall. Mater. 29,* 963–966.

Hasaka, M., Morimura, T., Kondo, S., Uchiyama, Y., Hisatsune, K. (1993b), *Scr. Metall. Mater. 29,* 967–970.

Hasegawa, S., Wada, S., Takasugi, T., Izumi, O. (1993a), *Mater. Sci. Technol. 9,* 61–66.

Hasegawa, S., Wada, S., Takasugi, T., Izumi, O. (1993b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 659–663.

Hashimoto, K., Kimura, M. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 309–318.

Hashimoto, K., Doi, H., Tsujimoto, T. (1986a), *Trans. JIM 27,* 94–101.

Hashimoto, K., Doi, H., Tsujimoto, T. (1986b), *Trans. JIM 27,* 141–149.

Hashimoto, K., Nobuki, M., Tsujimoto, T., Suzuki, T. (1991), *ISIJ Int. 31,* 1154–1160.

Hattori, T., Iwadate, Y., Tatsumoto, H., Mochizuki, T. (1988), *J. Mater. Sci. Lett. 7,* 481–483.

Haubold, T., Bohn, R., Birringer, R., Gleiter, H. (1992), *Mater. Sci. Eng. A153,* 679–683.

Hayashi, N., Morii, K., Nakayama, Y. (1991), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32,* 285–291.

Hayashi, T., Shinoda, T., Mishima, Y., Suzuki, T. (1991a), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 617–622.

Hayashi, T., Takekawa, M., Miura, S., Mishima, Y., Suzuki, T. (1991b), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 421–425.

Hayes, R. W. (1991), *Acta Metall. Mater. 39,* 569–578.

Hayes, R. W., London, B. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 2167–2175.

Hazzledine, P. M., Pirouz, P. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 1277–1282.

Hazzledine, P. M., Schneibel, J. H. (1989), *Scr. Metall. 23,* 1887–1892.

Hazzledine, P. M., Kumar, K. S., Miracle, D. B., Jackson, A. G. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 591–596.

Hebsur, M. G., Stephens, J. R., Smialek, J. L., Barrett, C. A., Fox, D. S. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 171–184.

Hebsur, M. G., Whittenberger, J. D., Dickerson, R. M., Aikin, B. J. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1111–1116.

Hecker, A., Gregory, E., Wong, J. (1988), *J. Less-Common Met. 139,* 53–60.

Hellwig, A. (1990), Dr. Ing. Thesis, Universität Dortmund, pp. 1–179.

Hellwig, A., Inden, G., Palm, M. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 143–148.

Hemker, K. J., Nix, W. D. (1993), *Metall. Trans. 24A,* 335–341.

Hemker, K. J., Mills, M. J., Nix, W. D. (1991), *Acta Metall. Mater. 39,* 1901–1913.

Henager, C. H., Jr., Brimhall, J. L., Vetrano, J. S., Hirth, J. P. (1992a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 281–288.

Henager, C. H., Jr., Jacobson, R. E., Bruemmer, S. M. (1992b), *Mater. Sci. Eng. A153,* 416–421.

Heredia, F. E., Valencia, J. J. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 197–205.

Heredia, F. E., He, M. Y., Lucas, G. E., Evans, A. G., Dève, H. E., Konitzer, D. (1993), *Acta Metall. Mater. 41,* 505–511.

Herget, C., Domazer, H.-G. (1975), *Goldschmidt informiert 35,* 3–33.

Herring, C. (1950), *J. Appl. Phys. 21,* 437–445.

Hesse, J. (1969a), *Z. Angew. Phys. 28,* 133–137.

Hesse, J. (1969b), *Z. Metallkd. 60,* 652–659.

Heusler, O. (1989), *Z. Metallkd. 80,* 908.

Hildebrandt, U. W., Wahl, G., Nicoll, A. R. (1978), in: *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion:* Holmes, D. R., Rahmel, A. (Eds.). London: Applied Science, pp. 213–231.

Hilfrich, K., Kölker, W., Petry, W., Schärpf, O., Nembach, E. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 39–44.

Hilfrich, K., Ebel, T., Petry, W., Schärpf, O., Nembach, E. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1857–1862.

Hillman, H., Pfister, H., Springer, E., Wilhelm, M., Wohleben, K. (1980), in: *Filamentary A15 Superconductors:* Suenaga, M., Clark, A. F. (Eds.). New York: Plenum, pp. 17–23.

Hilpert, K., Kobertz, D., Venugopal, V., Miller, M., Gerads, H., Bremer, F. J. Nickel, H. (1987), *Z. Naturforsch. 42a,* 1327–1332.

Himsel, A., Blau, W., Merz, G., Niederlag, G., Querin, U., Weisbach, J., Kleinstück, K. (1980), *Phys. Status Solidi (b) 100,* 179–185.

Hindam, H., Whittle, D. P. (1982), *Oxid. Met. 18,* 245–284.

Hippsley, C. A., Strangwood, M. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8,* 350–358.

Hippsley, C. A., Strangwood, M., DeVan, J. H. (1990), *Acta Metall. Mater. 38,* 2393–2410.

Hirano, T., Mawari, T. (1993), *Acta Metall. Mater. 41,* 1783–1789.

Hirsch, P. B. (1985), *Mater. Sci. Technol. 1,* 666–677.

Hirsch, P. B. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 33–43.

Ho, C. T., Sekhar, J. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA:

MRS, pp. 1057–1062.
Ho, K., Dodd, R. A. (1978), *Scr. Metall. 12,* 1055-1058.
Hoch, M., Lin, R. Y. (1993), in: *Ternary Alloys,* Vol. 8: Petzow, G., Effenberg, G. (Eds.), Weinheim: VCH, pp. 79–88.
Hocking, L. A., Strutt, P. R., Dodd, R. A. (1971), *J. Inst. Met. 99,* 98–101.
Hodgson, D. E. (1990), in: *Metals Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.* Materials Park, OH: ASM, pp. 897–902.
Hondros, E. D. (1978), in: *Precipitation Processes in Solids:* Russell, K. C., Aaronson, H. I. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 1–30.
Honeycombe, R. W. K. (1968), *The Plastic Deformation of Metals.* New York: St. Martin's Press, pp. 1–467.
Hong, S. H., Weertman, J. (1986), *Acta Metall. 34,* 743–751.
Hong, T., Freeman, A. I. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 75–80.
Hong, Y. M., Nakajima, H., Mishima, Y., Suzuki, T. (1989), *ISIJ Int. 29,* 78–84.
Hono, K., Chiba, A., Sakurai, T., Hanada, S. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 419–425.
Hopfe, W. D., Son, Y.-H., Morral, J. E., Romig, A. D, Jr. (1993), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: pp. 69–76.
Hornbogen, E. (1991), in: *Advanced Structural and Functional Materials:* Bunk, W. G. J. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 133–163.
Hornbogen, E., Kobus, E. (1992), *Z. Metallkd. 83,* 105.
Horton, J. A., Liu, C. T. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 1251–1256.
Horton, J. A., Liu, C. T., Koch, C. C. (1984), in: *High-Temperature Alloys: Theory and Design:* Stiegler, J. O. (Ed.). Warrendale, PA: TMS/AIME, pp. 309–321.
Hoshino, K., Rothmann, S. J., Averback, R. S. (1988), *Acta Metall. 36,* 1271–1279.
Hosoda, H., Mishima, Y., Suzuki, T. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 81–85.
Hosoda, H., Takahashi, M., Suzuki, T., Mishima, Y. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 793–798.
Hove, J. E., Riley, W. C. (1967), in: *Modern Ceramics: Some Principles and Concepts:* Hove, J. E., Riley, W. C. (Eds.). New York: Wiley, pp. 327–399.
Hsiung, L. M., Wadley, H. N. G. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 605–610.
Huang, J. S., Kim, Y.-W. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1901–1906.
Huang, P., Ceder, G., Menon, E. S. K., De Fontaine, D. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1495–1500.
Huang, S.-C. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 299–307.
Huang, S. C., Hall, E. L. (1991 a), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1805–1809.
Huang, S. C., Hall, E. L. (1991 b), *Metall. Trans. 22 A,* 427–439.
Huang, S. C., Siemers, P. A. (1989), *Metall. Trans. 20 A,* 1899–1906.
Huang, S. C., Hall, E. L., Shih, D. S. (1991a), *ISIJ Int. 31,* 1100–1106.
Huang, S. C., McKee, D. W., Shih, D. S., Chesnutt, J. C. (1991 b), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 363–370.
Huetter, L. J., Stadelmaier, H. H. (1958), *Acta Metall. 6,* 367–370.
Hultgren, R. (1963), *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys.* New York: Wiley, pp. 1–963.
Hwang, C. M., Wayman, C. M. (1983), *Scr. Metall. 17,* 1345–1350.
Hwang, C. M., Meichle, M., Salamon, M. B., Wayman, C. M. (1983), *Phil. Mag. A 47,* 31–62.
Ichinose, S., Funatsu, Y., Otani, N., Ichikawa, T., Miyazaki, S., Otsuka, K. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 263–267.
Igarashi, M., Senba, H. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 533–542.
Ikeda, K., Saito, S., Hanada, S. (1992), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37 (1),* 26–34.
Imai, Y., Kumazawa, M. (1959), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 11,* 312–316.
Imayev, R., Imayev, V., Salishchev, G. (1993 a), *Scr. Metall. Mater. 29,* 713–718.
Imayev, R., Imayev, V., Salishchev, G. (1993 b), *Scr. Metall. Mater. 29,* 719–724.
Inco (1982), Inconel Alloy MA 6000, Inco Pamphlet.
Inden, G. (1993), unpublished report, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, FRG.
Inden, G., Pepperhoff, W. (1990), *Z. Metallkd. 81,* 770–773.
Inoue, H., Inakazu, N. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 785–789.
Inoue, H. R. P., Hsiung, L.-M., Kato, M., Pope, D. P. (1991 a), *Phys. Status Solidi (a) 123,* 399–414.
Inoue, H. R. P., Kitamura, M., Wayman, C. M., Chen, H. (1991 b), *Phil. Mag. A 63,* 345–353.
Inui, H., Oh, M. H., Nakamura, A., Yamaguchi, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 3095–3104.
Inui, H., Toda, Y., Yamaguchi, M. (1993), *Phil. Mag. A 67,* 1315–1332.
Ishida, K., Kainuma, R., Ueno, N., Nishizawa, T. (1991 a), *Metall. Trans. 22 A,* 441–446.

Ishida, K., Nishizawa, T., Schlesinger, M. E. (1991 b), *J. Phase Equilibria 12*, 578–586.
Ishida, K., Kainuma, R., Nishizawa, T. (1993), *Bull. Jpn. Inst. Met. 32*, 143–150.
Ito, K., Inui, H., Hirano, T., Yamaguchi, M. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 153–159.
Ito, Y., Shirai, Y., Yamada, Y., Yamaguchi, M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 275–280.
Ivey, D. G., Northwood, D. O. (1986a), *J. Less-Common Met. 115*, 295–306.
Ivey, D. G., Northwood, D. O. (1986b), *Z. Phys. Chem. N. F. 147*, 191–209.
Izumi, O. (1989), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 30*, 627–638.
Jackson, A. G. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 673–675.
Jackson, A. G., Lee, D. S. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1575–1579.
Jacobi, H., Engell, H.-J. (1971 a), *Z. Phys. Chem. N. F. 74*, 190–205.
Jacobi, H., Engell, H.-J. (1971 b), *Acta Metall. 19*, 701–711.
Jayaram, R., Miller, M. K. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 355–360.
Jayashankar, S., Kaufman, M. J. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1245–1250.
Jeitschko, W. (1970), *Metall. Trans. 1*, 2963–2965.
Jeitschko, W. (1977), *Acta Crystallogr. B33*, 2414–2417.
Jeitschko, W., Jordan, A. G., Beck, P. A. (1969), *Trans. AIME 245*, 335–339.
Jellinghaus, W. (1936), *Z. Techn. Phys. 17*, 33–36.
Jellinghaus, W. (1943), *Arch. Eisenhüttenwes. 16*, 247–252.
Jellinghaus, W. (1961), *Arch. Eisenhüttenwes. 32*, 187–197.
Jellinghaus, W. (1967), *Arch. Eisenhüttenwes. 38*, 393–400.
Jena, A. K., Sahay, S. S., Mathur, R. P. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 425–430.
Jeng, Y.-L., Lavernia, E. J., Wolfenstine, J., Bailey, D. E., Sickinger, A. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 107–111.
Jha, S. C., Forster, J. A., Pandey, A. K., Delagi, R. G. (1991 a), *ISIJ Int. 31*, 1267–1271.
Jha, S. C., Forster, J. A., Pandey, A. K., Delagi, R. G. (1991 b), *Adv. Mater. Processes 4/91*, 87–90.
Jia, C. L., Jiang, J., Zong, X. F. (1989), *Phil. Mag. A 59*, 999–1012.
Jin, Z., Bieler, T. R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 775–780.
Johnson, D. R., Joslin, S. M., Oliver, B. F., Noebe, R. D., Whittenberger, J. D. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc 273*, 87–92.
Johnson, D. R., Joslin, S. M., Reviere, R. D., Oliver, B. F., Noebe, R. D. (1993), in: *Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications* – II: Ravi, V. A., Srivatsan, T. S. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 77–90.
Johnson, T. P., Young, J. M., Ward, R. M., Jacobs, M. H. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 159–165.
Jones, D. G. R., Abell, J. S., Harris, I. R. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1285–1296.
Jones, S. A., Kaufman, M. J. (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 387–398.
Jorda, J. L., Flükiger, R., Muller, J. (1980), *J. Less. Common Met. 75*, 227–230.
Jordan, K. R., Stoloff, N. S. (1969), *Trans. AIME 245*, 2027–2034.
Josephy, Y., Bershadsky, E., Ron, M. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 997–1008.
Jung, I. (1986), Dr. rer. nat. Thesis, RWTH Aachen, pp. 1–120.
Jung, I., Sauthoff, G. (1987), in: *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures:* Wilshire, B., Evans, R. W. (Eds.). London: Institute of Metals, pp. 257–270.
Jung, I., Sauthoff, G. (1989 a), *Z. Metallkd. 80*, 484–489.
Jung, I., Sauthoff, G. (1989 b), *Z. Metallkd. 80*, 490–496.
Jung, I., Rudy, M., Sauthoff, G. (1987), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 263–274.
Kahveci, A. I., Welsch, G. E. (1986), *Scr. Metall. 20*, 1287–1290.
Kainuma, R., Ishida, K., Nishizawa, T. (1992 a), private communication (unpublished report).
Kainuma, R., Ishida, K., Nishizawa, T. (1992 b), *Metall. Trans. 23 A*, 1147–1153.
Kainuma, R., Nakano, H., Oikawa, K., Ishida, K., Nishizawa, T. (1992 c), in: *Shape-Memory Materials and Phenomena – Fundamental Aspects and Applications:* Liu, C. T., Wuttig, M. Otsuka, K., Kunsmann, H. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 403–408.
Kainuma, R., Palm, M., Inden, G. (1994), *Intermetallics*, in press.
Kamata, K., Degawa, T., Nagashima, Y. (1992 a), in: *Basic Technologies for Future Industries: The 3rd Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments:* RIMCOF (Ed.). Tokyo: Japan Industrial Technology Association (JITA), pp. 151–158.
Kamata, K., Suzuki, Y., Moriai, H., Inoue, K., Itoh, K., Takeuchi, T., Tachikawa, K., Watanabe, K., Muto, Y., Katagiri, K., Noto, K., Okada, T. (1992 b), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37*, 1, 99–107.
Kamata, K., Degawa, T., Nagashima, Y. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 675–680.
Kampe, S. L., Bryant, J.D., Christodoulou, L. (1991), *Metall. Trans. 22 A*, 447–454.
Kao, C. R., Chang, Y. A. (1993), *Intermetallics 1*,

237–250.

Kao, H. P., Brooks, C. R., Sanganeria, M. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 749–754.

Karsten, K. (1839), *Pogg. Annalen 46*, 160–166.

Kasahara, K., Hashimoto, K., Doi, H., Tsujimoto, T. (1987), *J. Jpn. Inst. Met. 51*, 278–284.

Kassem, M. A., Koch, C. C. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 801–806.

Kasul, D. B., Heldt, L. A. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 1047–1052.

Kattner, U. R., Boettinger, W. J. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 9–17.

Kattner, U. R., Lin, J.-C., Chang, Y. A. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 2081–2090.

Kawabata, T., Takasugi, T. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Senai: The Japan Institute of Metals, pp. 679–683.

Kawabata, T., Kanai, T., Izumi, O. (1985), *Acta Metall. 33*, 1355–1366.

Kawabata, T., Kanai, T., Izumi, O. (1991 a), *Phil. Mag. A 63*, 1291–1298.

Kawabata, T., Tadano, M., Izumi, O. (1991 b), *ISIJ Int. 31*, 1161–1167.

Kawabata, T., Abumiya, T., Izumi, O. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2557–2567.

Kawabata, T., Tamura, T., Izumi, O. (1993), *Metall. Trans. 24 A*, 141–150.

Kawahara, K. (1983 a), *J. Mater. Sci. 18*, 1709–1718.

Kawahara, K. (1983 b), *J. Mater. Sci. 18*, 2047–2055.

Kawahara, K. (1983 c), *J. Mater. Sci. 18*, 3437–3448.

Kawazoe, H., Takasugi, T., Izumi, O. (1989), *Acta Metal. 37*, 2895–2904.

Kayser, F. X., Stassis, C. (1969), *Phys. Status Solidi (a) 64*, 335–342.

Khachaturyan, A. G., Shapiro, S. M., Semenovskaya, S. (1992), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 278–281.

Khadikar, P. S., Vedula, K. (1987), *J. Mater. Res. 2*, 163–167.

Khadikar, P. S., Vedula, K., Shabel, B. S. (1987), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Izumi, O., Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 157–164.

Khadikar, P. S., Locci, I. E., Vedula, K., Michal, G. M. (1993), *Metall. Trans. 24 A*, 83–94.

Khan, T., Naka, S., Veyssière, P., Costa, P. (1990), in: *High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, II. Dordrecht: Kluwer, pp. 1533–1558.

Khantha. M., Vitek, V., Pope, D. P. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 99–104.

Khantha, M., Pope, D. P., Vitek, V. (1990), *Phil. Mag. A 62*, 329–346.

Khantha, M., Vitek, V., Pope, D. P. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 229–234.

Khantha, M., Vitek, V., Pope, D. P. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 89–94.

Khantha, M., Cserti, J., Vitek, V. (1993 a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 417–422.

Khantha, M., Cserti, J., Vitek, V. (1993 b), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 399–408.

Khobaib, M., Vahldiek, F. W. (1988), in: *2nd Int. SAMPE Metal and Metals Processing Conf.*, Vol. 2: *Space Age Metals Technology:* Froes, F. H., Cull, R. A. (Eds.). Covina, CA: SAMPE, pp. 262–270.

Kieffer, R., Benesovsky, F. (1956), in: *Symp. on Powder Metallurgy 1954* (Special Report No. 58): London: The Iron and Steel Institute, pp. 292–301.

Kikuchi, A. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 3998–4002.

Kilner, J. A., Harris, I. R. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 3398–3404.

Kim, D., Clapp, P. C., Rifkin, J. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 249–254.

Kim, D., Clapp, P. C., Rifkin, J. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 507–512.

Kim, J. T., Gibala, R. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 261–266.

Kim, J. T., Noebe, R. D., Gibala, R. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 591–595.

Kim, S. M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2793–2798.

Kim, Y. D., Wayman, C. M. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 245–250.

Kim, Y. D., Wayman, C. M. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 2981–2986.

Kim, Y.-G., Lee, J.-Y. (1993 a), *Scr. Metall. Mater. 29*, 539–542.

Kim, Y.-G., Lee, J.-Y. (1993 b), *J. Alloys Compd. 191*, 243–249.

Kim, Y. S., Johnson, M. R., Abbaschian, R., Kaufman, M. J. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 839–845.

Kim, Y.-W. (1989), *J. Met. 41 (7)*, 24–30.

Kim, Y.-W. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 1121–1134.

Kim, Y.-W., Dimiduk, D. M. (1991), *J. Met. 43 (8)*, 40–47.

Kim, Y.-W., Dimiduk, D. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 671–677.

Kim, Y.-W., Froes, F. H. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 465–492.

Kimura, K., Nakamura, M., Hirano, T. (1990), *J.*

Mater. Sci. 25, 2487–2492.
Kimura, Y., Suzuki, T., Mishima, Y. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 697–702.
Kitano, K., Pollock, T. M. (1993), in: *Structural Intermetallics*. Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 591–599.
Klein, O., Baker, I. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1823–1828.
Klein, O., Nagpal, P., Baker, I. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 935–940.
Klöwer, J. (1989), Dr. Ing. Thesis, RWTH Aachen, pp. 1–112.
Klöwer, J., Sauthoff, G. (1991), *Z. Metallkd. 82*, 510–518.
Klöwer, J., Sauthoff, G. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 699–704.
Koch, J. M., Koenig, C. (1986), *Phil. Mag. B54*, 177–197.
Kocks, U. F. (1958), *Acta Metall. 6*, 85–94.
Kocks, U. F. (1970), *Metall. Trans. 1*, 1121–1143.
Kocks, U. F., Canova, G. R. (1981), in: *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures:* Hansen, N., Horsewell, A., Leffers, T., Lilholt, H. (Eds.). Roskilde: Riso National Laboratory, pp. 35–44.
Kodentzov, A. A., Dunaev, S. F., Slusarenko, E. M. (1988), *J. Less-Common Met. 141*, 225–234.
Koeppe, C., Bartels, A., Seeger, J., Mecking, H. (1993), *Metall. Trans. A24*, 1795–1806.
Kogachi, M., Minamigawa, S., Nakahigashi, K. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 1113–1120.
Kohno, O., Saito, T., Sadakata, N., Sugimoto, M., Goto, K., Watanabe, K. (1992), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37 (1)*, 84–91.
Koiwa, M. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Properties:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 449–464.
Kojima, T., Sakata, M., Nishida, I. (1990), *J. Less-Common Met. 162*, 39–49.
Kondratyev, V. V., Pushin, V. G. (1985), *Phys. Met. Metall. 60 (4)*, 1–21.
Kong, C. H., Munroe, P. R. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1241–1244.
Konoplev, A. M., Sarrak, V. I. (1982), *Phys. Met. Metall. 54 (3)*, 142–148.
Korinko, P. S., Duquette, D. J. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 423–428.
Korinko, P. S., Duquette, D. J. (1994), *Scr. Metall. Mater. 30*, 287–290.
Korinko, P. S., Alman, D. E., Stoloff, N. S., Duquette, D. J. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 183–190.
Korner, A. (1991), *Phil. Mag. Lett. 63*, 117–122.
Kornilov, I. I. (1960), in: *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 344–357.
Kornilov, I. I. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 349–374.
Koss, D. A., Banerjee, D., Lukasak, D. A., Gogia, A. K. (1990), in: *High Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 175–196.
Köster, W., Gödecke, T. (1980), *Z. Metallkd. 71*, 765–769.
Kostrubanic, J. M., Koss, D. A., Locci, I. E., Nathal, M. V. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 679–684.
Kostrubanic, J. M., Breedis, J. B., Koss, D. A., Locci, I., Poole, J. M. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 543–549.
Kötter, G., Nembach, K., Wallow, F., Nembach, E. (1989), *Mater. Sci. Eng. A114*, 29–35.
Kouvel, J. S. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 529–568.
Kowalski, W., Frommeyer, G. (1992), unpublished report, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, FRG.
Kozubski, R. (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 2565–2575.
Krämer, U. (1983), *Phil. Mag. A47*, 721–740.
Krämer, U., Schulze, G. E. R. (1968), *Krist. Tech. 3*, 417–430.
Krasovec, M., Jedlinski, J., Borchardt, G. (1992), in: *Advanced Structural Materials*, Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 401–404.
Kratochvil, P. (1990), *Z. Metallkd. 81*, 884–886.
Kratochvil, P., Biegel, W., Sprusil, B., Chalupa, B. (1992), *Phys. Status. Solidi (a), 131*, 321–332.
Krishnan, R. V., Delaey, L., Tas, H., Warlimont, H. (1974), *J. Mater. Sci. 9*, 1536–1544.
Kritzinger, S., Tu, K. N. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 305–310.
Kroll, S., Mehrer, H., Stolwijk, N., Herzig, C., Rosenkranz, R., Frommeyer, G. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 591–595.
Kubaschewski, O. (1982), *Iron – Binary Phase Diagrams*. Berlin: Springer, pp. 1–185.
Kubin, L. P., Fourdeux, A., Guedou, J. Y., Rieu, J. (1982), *Phil. Mag. A46*, 357–378.
Kuczera, H., Krammer, P., Sacher, P. (1991), Paper IAF-91-198 at the 42nd Cong. Int. Aeronautical Federation in Montreal.
Kudielka, H., Nowotny, H. (1956), *Monatsh. Chem. 87*, 471–482.
Kumagai, T., Hanada, S., Saito, S. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 1039–1044.
Kumar, K. S. (1990), *Int. Mater. Rev. 35*, 293–327.
Kumar, K. S. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1249–1259.
Kumar, K. S. (1993), in: *Structural Intermetallics:*

Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 87–96.

Kumar, K. S. (1994), in: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Vol. 2: Westbrook, J. H., Fleischer, R. L. (Eds.). Chichester, UK: Wiley, in press.

Kumar, K. S., Brown, S. A. (1992a), *Acta Metall. Mater. 40*, 1923–1932.

Kumar, K. S., Brown, S. A. (1992b), *Scr. Metall. Mater. 26*, 197–202.

Kumar, K. S., Brown, S. A. (1992c), *Phil. Mag. A 65*, 91–109.

Kumar, K. S., Brown, S. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 781–786.

Kumar, K. S., Liu, C. T. (1993), *J. Met. 45 (6)*, 28–34.

Kumar, K. S., Mannan, S. K. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I, Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 415–420.

Kumar, K. S., Whittenberger, J. D. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 927–934.

Kumar, K. S., Whittenberger, J. D. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8*, 317–330.

Kumar, K. S., Brown, S. A., Montoya, K., Whittenberger, J. D., DiPietro, M. S. (1991a), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 667–671.

Kumar, K. S., Brown, S. A., Whittenberger, J. D. (1991b), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 481–486.

Kumar, K. S., DiPietro, M. S., Whittenberger, J. D. (1991c), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 1039–1044.

Kumar, K. S., Darolia, R., Lahrman, D. F., Mannan, S. K. (1992a), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1001–1006.

Kumar, K. S., Mannan, S. K., Viswanadham, R. K. (1992b), *Acta Metall. Mater. 40*, 1201–1222.

Kumpfert, J., Grundhoff, K.-J., Schurmann, H., Lee, Y. T., Ward, C. H., Peters, M. (1992), in: *Advanced Structural Materials*, Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 321–332.

Kung, S.-C. (1990), *Oxid. Met. 34*, 217–228.

Kurnakov, N. S. (1900), *Z. Anorg. Chem. 23*, 439–462.

Kurnakov, N. S. (1914), *Z. Anorg. Chem. 88*, 109–127.

Kurnakov, N. S., Zhemchuzhny, S. (1908), *Ber. Petersburg Polytech. Inst. 9*, 1–9.

Kusaka, K. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1207–1211.

Kuzmichev, N. D., Levichenko, I. S., Motulevich, G. P. (1983), *Phys. Met. Metall. 56 (2)*, 49–53.

Lahrman, D. F., Field, R. D., Darolia, R. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 603–607.

Lahrman, D. F., Field, R. D., Darolia, R. (1993a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 679–684.

Lahrman, D. F., Field, R. D., Darolia, R. (1993b), *Scr. Metall. Mater. 28*, 709–714.

Lakso, G. E., Marcinkowski, M. J. (1974), *Metall. Trans. 5*, 839–845.

Lall, C., Chin, S., Pope, D. P. (1979), *Metall. Trans. 10 A*, 1323–1332.

Larsen, J. M., Williams, K. A., Balsone, S. J., Stucke, M. A. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 521–556.

Larsen, M., Misra, A., Hartfield-Wunsch, S., Noebe, R., Gibala, R. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composite:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 191–198.

Laves, F. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 129–143.

Lawley, A., Coll, J. A., Cahn, R. W. (1960), *Trans. AIME 218*, 166–176.

Lawthers, D. D., Sama, L. (1993), in: *High Temperature Materials* II: Ault, G. M., Barclay, W. F., Munger, P. H. (Eds.). New York: Interscience, pp. 819–832.

Leamy, H. J., Kayser, F. X. (1969), *Phys. Status Solidis 34*, 765–780.

Lee, C., Grummon, D. S., Gottstein, G. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 301–306.

Lee, C. C., Shen, P. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 3707–3711.

Lee, D. S., Dimiduk, D. M., Krishnamurthy, S. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 823–827.

Lee, E. W., Cook, J., Khan, A., Mahapatra, R., Waldman, J. (1991), *J. Met. 43 (3)*, 54–57.

Lee, J. H., Choe, B. H., Kim, H. M. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 253–257.

Lee, J. K., Yoo, M. H. (1990), *Metall. Trans. 21 A*, 2521–2530.

Lee, J. S., Nieh, T. G. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 271–278.

Lee, J. S., Wayman, C. M. (1986), *Metallography 19*, 401–419.

Lee, K. H., White, C. L. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 547–552.

Lee, K. J., Nash, P. (1991a), *J. Phase Equilibria 12*, 94–104.

Lee, K. J., Nash, P. (1991b), *J. Phase Equilibria 12*, 551–562.

Lee, T. C., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2569–2579.

Lefort, A., Franzoni, U., Tassa, O., Lecoze, J., Cayla, O., Magnee, A. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The

Japan Institute of Metals, pp. 579–583.
Leitner, G. (1971 a), *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden 20,* 391–394.
Leitner, G. (1971 b), Dr. rer. nat. Thesis, Technische Universität Dresden, pp. 1–221.
Leitner, G., Schulze, G. E. R. (1971), *Krist. Tech. 6,* 449–463.
Leroux, C., Loiseau, A., Broddin, D., Van Tendeloo, G. (1991), *Phil. Mag. A 64,* 57–82.
Levinstein, H. J., Greiner, E. S., Mason, H., Jr. (1966), *J. Appl. Phys. 37,* 164–166.
Lewandowski, J. J., Dimiduk, D. M., Kerr, W., Mendiratta, M. G. (1988), in: *High Temperature/High Performance Composites:* Lemkey, F. D., Fishman, S. G., Evans, A. G., Strife, J. R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 103–110.
Li, D., Li, P., Sun, D., Lin, D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 281–286.
Li, G. H., Gill, H. S., Varin, R. A. (1993), *Metall. Trans. A 24,* 2383–2391.
Li, H., Chaki, T. K. (1993 a), *Acta Metall. Mater. 41,* 1979–1987.
Li, H., Chaki, T. K. (1993 b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1167–1172.
Li, X. L., Hillel, R., Teyssandier, F., Choi, S. K., van Loo, F. J. J. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 3149–3157.
Li, Z., Schulson, E. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1081–1086.
Li, Z. C., Whang, S. H. (1993), *Phil. Mag. A 68,* 169–182.
Liang, X., Lavernia, E. J. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1199–1204.
Lide, D. R. (1992), in: *CRC Handbook of Chemistry and Physics:* Lide, D. R. (Ed.). Cleveland: CRC Press.
Lim, B. S., Stark, J. P. (1984), *Acta Metall. 32,* 915–918.
Lim, C. B., Yano, T., Iseki, T. (1989), *J. Mater. Sci. 24,* 4144–4151.
Lin, D., Sun, J. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 251–256.
Lin, D., Sun, J., Chen, D., Lu, M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 197–202.
Lin, H. C., Wu, S. K. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 59–62.
Lin, J. P., Chu, W. Y., Zhang, D. Z., Hsiao, C. M. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 1295–1299.
Lin, W., Xu, J.-H., Freeman, A. J. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 131–136.
Lipsitt, H. A. (1985 a), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 351–364.
Lipsitt, H. A. (1985 b), in: *Advanced High-Temperature Alloys: Processing and Properties:* Allen, S. M., Pelloux, R. M., Widmer, R. (Eds.). Materials Park, OH: ASM, pp. 157–164.
Lipsitt, H. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 119–130.
Lipsitt, H. A., Shechtman, D., Schafrick, R. E. (1975), *Metall. Trans. 6 A,* 1991–1996.
Lipsitt, H. A., Shechtman, D., Schafrick, R. E. (1980), *Metall. Trans. 11 A,* 1369–1375.
Litvinov, V. S., Arkhangelskaya, A. A., Poleva, V. V. (1974), *Fiz. Met. Metalloved. 38 (2),* 383–388.
Liu, C. T. (1984), *Int. Met. Rev. 29,* 168–194.
Liu, C. T. (1991 a), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 703–712.
Liu, C. T. (1991 b), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1231–1236.
Liu, C. T. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 321–334.
Liu, C. T. (1993 a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 3–19.
Liu, C. T. (1993 b), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 365–377.
Liu, C. T., George, E. P. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 527–532.
Liu, C. T., Inouye, H. (1979), *Metall. Trans. 10 A,* 1515–1525.
Liu, C. T., Kim, Y.-W. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 599–603.
Liu, C. T., Koch, C. C. (1983), in: *Technical Aspects of Critical Materials Use by the Steel Industry,* Vol. II B (NBSIR 83-2679-2). Washington: National Bureau of Standards, pp. P42-1–P42-19.
Liu, C. T., Kumar, K. S. (1993), *J. Met. 45 (5),* 38–44.
Liu, C. T., McKamey, C. G. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 133–151.
Liu, C. T., Oliver, W. C. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1933–1937.
Liu, C. T., Stiegler, J. O. (1984), *Science 226,* 636–642.
Liu, C. T., Stoloff, N. S. (1993), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 223–246.
Liu, C. T., White, C. L. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 365–380.
Liu, C. T., White, C. L., Horton, J. A. (1985), *Acta Metall. 33,* 213–229.
Liu, C. T., Lee, E. H., Henson, T. J. (1988), *Initial Development of High-Temperature Titanium Silicide Alloys* (Report ORNL-6435). Oak Ridge: ORNL, pp. 1–31.
Liu, C. T., Stiegler, J. O., Froes, F. H. (1990), in: *Metals Handbook,* Vol. 2: *Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special Purpose Materials.* Materials Park, OH: ASM, pp. 913–942.

Liu, C. T., Fu, C. L., George, E. P., Painter, G. S. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1192–1200.
Liu, J. (1989), *Scr. Metall. 23*, 1811–1816.
Liu, Y., Takasugi, T., Izumi, O. (1986), *Metall. Trans. 17A*, 1433–1438.
Liu, Y., Takasugi, T., Izumi, O., Suenaga, H. (1989a), *J. Mater. Sci. 24*, 4458–4466.
Liu, Y., Takasugi, T., Izumi, O., Yamada, T. (1989b), *Acta Metall. 37*, 507–517.
Liu, Y., Allen, S. M., Livingston, J. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 203–208.
Livingston, J. D. (1990), *J. Met. 42 (2)*, 30–34.
Livingston, J. D. (1992), *Phys. Status Solidi (a) 131*, 415–423.
Livingston, J. D., Hall, E. L. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 5–8.
Livingston, J. D., Hall, E. L. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 443–448.
Livingston, J. D., Hall, E. L., Koch, E. F. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 243–248.
Locci, I.E., Dickerson, R., Bowman, R. R., Whittenberger, J. D., Nathal, M. V., Darolia, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 685–690.
Löhberg, K., Schmidt, W. (1938), *Arch. Eisenhüttenwes. 11*, 607–614.
Lombard, C. M., Nekkanti, R. M., Seetharaman, V. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1559–1564.
London, B., Larsen, D. E., Jr., Wheeler, D. A., Aimone, P. R. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 151–157.
Longworth, H. P., Mikkola, D. E. (1987), *Mater. Sci. Eng. 96*, 213–229.
Lou, L., Zhang, T., Zhu, Y. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 833–838.
Lowell, C. E., Barrett, C. A., Whittenberger, J. D. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 355–360.
Lowrie, R. (1952), *Trans. AIME 194*, 1093–1100.
Lu, L., Kim, Y. S., Gokhale, A. B., Abbaschian, R. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 79–87.
Lu, T. C., Evans, A. G., Hecht, R. J., Mehrabian, R. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 1853–1862.
Lu, Z. W., Wei, S. H., Zunger, A. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 2155–2165.
Lück, R., Wang, H. (1993), *J. Alloys Compd. 191*, L11–L12.
Lüdecke, D. (1986), *Z. Metallkd. 77*, 278–283, 814 (Erratum).
Lugscheider, E., Westermann, U., Wonka, J., Meinhardt, H., Neisius, H., Arnold, R. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 621–625.
Lupinc, V., Onofrio, G., Bianchessi, A., Vimercati, G. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 549–553.
Lynch, F. E. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 943–958.
Lynch, J. F., Johnson, J. R., Reilly, J. J. (1979), *Z. Phys. Chem. N. F. 117*, 229–243.
Lynch, R. J., Heldt, D. T., Milligan, W. W. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 2147–2152.
Ma, Z., Dayananda, M. A. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 429–434.
Ma, Z., Dayananda, M. A., Allen, L. H. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 59–66.
Maa, J. S., Smith, R. T., McGinn, J. T., Reed, L. H. (1985), *Mater. Lett. 3*, 314–318.
Mabuchi, H., Harada, K., Tsuda, H., Nakayama, Y. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1272–1278.
Machon, L. (1992), Dr. rer. nat. Thesis, RWTH Aachen, pp. 1–127.
Machon, L., Sauthoff, G. (1994), unpublished report, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, FRG.
MacKay, R. A., Brindley, P. K., Froes, F. H. (1991), *J. Met. 43 (3)*, 23–29.
Maghee, A., Lefort, A., Renaux, P., Franzoni, U., Tassa, O., Le Coze, J. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 725–729.
Mahajan, S., Pinnel, M. R. Bennet, J. E. (1974), *Metall. Trans. 5*, 1263–1272.
Mahajan, S., Wernick, J. H., Chin, G. Y., Nakahara, S., Geballe, T. H. (1978), *Appl. Phys. Lett. 33*, 972–974.
Mailfert, R., Batterman, B. W., Hanak, J. J. (1969), *Phys. Status Solidi 32*, K67–K69.
Majewski, J. A., Vogl, P. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 287–362.
Maloy, S. A., Heuer, A. H., Lewandowski, J. J., Petrovic, J. J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2704–2706.
Maloy, S. A., Heuer, A. H., Lewandowski, J. J., Mitchell, T. E. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 3159–3165.
Mannan, S. K., Kumar, K. S., Whittenberger, J. D. (1990), *Metall. Trans. 21A*, 2179–2188.
Mantl, S. (1993), *Phys. Bl. 49*, 303–305.
Mantl, S., Rothman, S. J., Nowicki, L. J., Braski, D. (1984), *Phil. Mag. 50*, 591–602.
Marcinkowski, M. J. (1974a), in: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 5: Herman, H. (Ed.). New York: Academic, pp. 181–287.
Marcinkowski, M. J. (1974b), in: *Order–Disorder Transformations in Alloys:* Warlimont, H. (Ed.). Berlin, Springer, pp. 364–403.
Marcinkowski, M. J., Brown, N. (1961), *Acta Metall.*

9, 764–786.
Marder, J. M., Stonehouse, A. J. (1988), in: *2nd International SAMPE Metals and Metals Processing Conference*, Vol. 2: *Space Age Metals Technology:* Froes, F. H., Cull, R. A. (Eds.). Covina, CA: SAMPE, pp. 357–367.
Margevicius, R. W., Lewandowski, J. J., Locci, I. E. (1993a), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 577–584.
Margevicius, R. W., Lewandowski, J. J., Locci, I. E., Michal, G. M. (1993b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 555–560.
Marieb, T. N., Kaiser, A. D., Nutt, S. R., Anton, D. L., Shah, D. M. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 329–336.
Marshall, D. B., Shaw, M. C., Morris, W. L. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 443–454.
Marty, A., Bessiere, M., Bley, F., Calvayrac, Y., Lefebrvre, S. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 345–350.
Martynov, V. V., Enami, K., Khandros, L. G., Nenno, S., Tkachenko, A. V. (1983), *Phys. Met. Metall. 55 (5)*, 136–143.
Maruyama, K., Takahashi, T., Oikawa, H. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 433–437.
Masahashi, N., Takasugi, T., Izumi, O. (1988), *Acta Metall. 36*, 1823–1836.
Masahashi, N., Mizuhara, Y., Matsuo, M., Hanamura, T., Kimura, M., Hashimoto, K. (1991), *ISIJ Int. 31*, 728–737.
Mason, D. P., Van Aken, D. C. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 185–189.
Mason, D. P., Van Aken, D. C., Webber, J. G. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 341–348.
Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H. Baker, H. (1990), in: *Binary Alloy Phase Diagrams:* Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H., Baker, H. (Eds.). Materials Park, OH: ASM.
Matsumoto, A., Saka, H. (1993), *Phil. Mag. A 67*, 217–229.
Matsumoto, H., Ishiguro, H. (1989), *J. Less-Common Met. 153*, 57–63.
Matsuo, M. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1212–1222.
Matsuo, M., Hanamura, T., Kimura, M., Masahashi, N., Mizoguchi, T., Miyazawa, K. (1991), *ISIJ Int. 31*, 289–297.
Matteazzi, P., Miani, F., Le Caer, G., Bauer-Grosse, E. (1992), in: *Advanced Structural Materials*, Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 359–365.
Matuszyk, W., Camus, G., Duquette, D. J., Stoloff, N. S. (1990), *Metall. Trans. 21 A*, 2967–2976.
Mayer, J. W., Lau, S. S., Tu, K. N. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 5855–5859.
Mazdiyasni, S., Miracle, D. B. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 155–162.
Mazdiyasni, S., Miracle, D. B., Dimiduk, D. M., Mendiratta, M. G., Subramanian, P. R. (1989), *Scr. Metall. 23*, 327–331.
Maziasz, P. J., McKamey, C. G. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 322–334.
Maziasz, P. J., Goodwin, G. M., Liu, C. T., David, S. A. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1835–1840.
Maziasz, P. J., McKamey, C. G., Cavin, O. B., Hubbard, C. R., Zacharia, T. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 209–215.
McAndrew, J. B., Kessler, H. D. (1956), *J. Met. 8*, 1348–1353.
McColm, I. J., Ward, J. M. (1992), *J. Alloys Compd. 178*, 91–100.
McCurrie, R. A. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Vol. 4: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 2645–2651.
McDonald, W. K. (1984), in: *Niobium:* Stuart, H. (Ed.), Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, pp. 495–502.
McKamey, C. G., Carmichael, C. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 1051–1056.
McKamey, C. G., Lee, E. H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 983–988.
McKamey, C. G., Liu, C. T. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 2119–2122.
McKamey, C. G., Pierce, D. H. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1173–1176.
McKamey, C. G., De Van, J. H., Tortorelli, P. F., Sikka, V. K. (1991), *J. Mater. Res. 6 (8)*, 1779–1805.
McKee, D. W. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 953–958.
McKee, D. W., Fleischer, R. L. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 969–974.
Medvedev, A. I., Dolgikh, V. Y., Ivanovskiy, A. L., Kuznetsov, Y. V., Gubanov, V. A., Kurmayev, E. Z. (1984), *Phys. Met. Metall. 57 (2)*, 29–36.
Mei, J., Cooper, B. R. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 611–615.
Meier, G. H. (1987), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 81*, 443–458.
Meier, G. H. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 1–16.
Meier, G. H., Pettit, F. S. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 548–560.
Meier, G. H., Appalonia, D., Perkins, R. A., Chiang, K. T. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 185–194.
Meier, G. H., Birks, N., Pettit, F. S., Perkins, R. A., Grabke, H. J. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin,

P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 861–877.
Mendelson, S. (1986), *Phys. Status Solidi (a) 98,* 133–138.
Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M. (1993), *Metall. Trans. 24 A,* 501–504.
Mendiratta, M. G., Law, C. C. (1987), *J. Mater. Sci. 22,* 607–611.
Mendiratta, M. G., Lipsitt, H. A. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 155–162.
Mendiratta, M. G., Kim, H.-M., Lipsitt, H. A. (1984), *Metall. Trans. 15 A,* 395–398.
Mendiratta, M. G., Ehlers, S. K., Chatterjee, D. K., Liptsitt, H. A. (1987a), *Metall. Trans. 18 A,* 283–291.
Mendiratta, M. G., Ehlers, S. K., Dimiduk, D. M., Kerr, W. R., Lipsitt, H. A. (1987b), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater Res. Soc., pp. 393–404.
Mendiratta, M. G., Lewandowski, J. J., Dimiduk, D. M. (1991), *Metall. Trans. 22 A,* 1573–1583.
Meng, X. Y., Northwood, D. O. (1986), *J. Less-Common Met. 125,* 33–44.
Meschel, S. V., Kleppa, O. J. (1993), *J. Alloys Compounds 191,* 111–116.
Meschter, P. J. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 1027–1032.
Meschter, P. J., Schwartz, D. S. (1989), *J. Met. 41 (11),* 52–55.
Metelnick, M. P., Varin, R. A. (1991), *Z. Metallkd. 82,* 346–353.
Mikkola, D. E., Nic, J. P., Zhang, S., Milligan, W. W. (1991), *ISIJ Int. 31,* 1076–1079.
Miller, M. K., Horton, J. A. (1987), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 117–122.
Mills, M. J., Miracle, D. B. (1993), *Acta Metall. Mater. 41,* 85–95.
Mills, M. J., Daw, M. S., Foiles, S. M., Miracle, D. B. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 257–262.
Minamino, Y., Jung, S. B., Yamane, T., Hirao, K. (1992), *Metall. Trans. 23 A,* 2783–2790.
Minonishi, Y. (1991), *Phil. Mag. A 63,* 1085–1093.
Miracle, D. B. (1991), *Acta Metall. Mater. 39,* 1457–1468.
Miracle, D. B. (1993), *Acta Metall. Mater. 41,* 649–684.
Mishima, Y., Oya, Y., Suzuki, T. (1985), *Trans. ISIJ 25,* 1171–1178.
Misra, A., Noebe, R. D., Gibala, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 483–488.
Mitchell, T. E., Castro, R. G., Chadwick, M. M. (1992), *Phil. Mag. A 65,* 1339–1351.
Miura, S., Liu, C. T. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 1753–1758.
Miura, Y., Watanabe, N. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29,* 139–144.
Miura, S., Mishima, Y., Hayashi, T., Suzuki, T. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 623–628.
Miyamura, H., Kuriyama, N., Sakai, T., Oguro, K., Kato, A., Ishikawa, H., Iwasaki, T. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 1205–1210.
Miyazaki, M., Terunuma, M., Terazono, K., Komatsu, T., Matusita, K. (1992), *J. Mater. Sci. Lett. 11,* 659–661.
Mohamed, F. A., Murty, K. L., Langdon, T. G. (1974), *Acta Metall. 22,* 325–332.
Molenat, G., Caillard, D., Couret, A., Paidar, V. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 287–292.
Moran, J. B. (1965), *Trans. AIME 233* 1473–1482.
Moreen, H. A., Polonis, D. H., Taggart, R. (1971), *J. Appl. Phys. 42,* 2151–2152.
Morgand, P., Mouturat, P., Sainfort, G. (1968), *Acta Metall. 16,* 867–875.
Moriwaki, Y., Gamo, T., Iwaki, T. (1991a), *J. Less. Common Met. 172–174,* 1028–1035.
Moriwaki, Y., Gamo, T., Seri, H., Iwaki, T. (1991b), *J. Less-Common Met. 172–174,* 1211–1218.
Morral, F. R. (1934), *JISI 130,* 419–428.
Morral, F. R. (1980), in: *Metals Handbook* Vol. 3: *Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals.* Materials Park, OH: ASM, pp. 207–268.
Morris, D. G. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 123–142.
Morris, D. G., Lerf, (1991), *Phil. Mag. A63,* 1195–1206.
Morris, D. G., Dadras, M. M., Morris, M. A. (1993a), *Acta Metall. Mater. 41,* 97–111.
Morris, D. G., Gunther, S., Joye, J. C. (1993b), *Intermetallics 1,* 49–58.
Morris, D. G., Morris, M. A., Leboeuf, M. (1993c), *Acta Metall. Mater. 41,* 2077–2090.
Morris, M. A. (1991a), *Mater. Sci. Eng. A 148,* 33–43.
Morris, M. A. (1991b), *Scr. Metall. Mater. 25,* 2541–2546.
Morris, M. A. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 1573–1586.
Moser, J. A., Aindow, M., Clark, W. A. T., Draper, S., Fraser, H. L. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 379–384.
Motojima, S., Yoshida, H., Sugiyama, K. (1982), *J. Mater. Sci. Lett. 1,* 23–24.
Mouldckhues, G. W., Sahm, P. R. (1992), in: *Advanced Structural Materials* Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 355–358.
Moyer, T. D., Dayananda, M. A. (1976), *Metall. Trans. 7 A,* 1035–1040.
Mrowec, S., Jedlinski, J. (1989), in: *Oxidation of*

High-Temperature Intermetallics: Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 57–66.
Mrowec, S., Danielewski, M., Godlewska, E, Godlewski, K. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 147–156.
Mukerjee, D., Jones, I. P., Loretto, M. H., Smallman, R. E. (1979), in: *Phase Transformations* (Spring Residential Conf. Series 3, No. 11, Vol. 2). London: Chameleon Press, pp. II-13–II-14.
Mukherjee, A. K., Bird, J. E., Dorn, J. E. (1969), *Trans. ASM 62,* 155–179.
Mukherjee, S. K., Khanra, G. P. (1991), *J. Mater. Sci. Lett. 10,* 1222–1224.
Mulder, J. H., Thoma, P. E., Beyer, J. (1993), *Z. Metallkd. 84,* 501–508.
Muller, J. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering,* Vol. 1: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 1–5.
Müller, P. (1986), *Neue Hütte 31,* 206–208.
Munroe, P. R., Baker, I. (1988), *Met. Mater. 4,* 435–438.
Munroe, P. R., Baker, I. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 2273–2278.
Munroe, P. R., Baker, I. (1991), *Acta Metall. Mater. 39,* 1011–1017.
Munroe, P. R., Baker, I., Nagpal, P. (1991), *J. Mater. Sci. 26,* 4303–4306.
Murakami, Y., Otsuka, K., Hanada, S., Watanabe, S. (1992), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33,* 282–288.
Muraleedharan, K., Gogia, A. K., Nandy, T. K., Banerjee, D., Lele, S. (1992a), *Metall. Trans. 23 A,* 401–415.
Muraleedharan, K., Nandy, T. K., Banerjee, D., Lele, S. (1992b), *Metall. Trans. 23 A,* 417–431.
Murarka, S. P. (1983a), *Silicides for VLSI Applications.* New York: Academic.
Murarka, S. P. (1983b), *Annu. Rev. Mater. Sci. 13,* 117–137.
Murarka, S. P. (1984), *J. Met. 36 (7),* 57–60.
Murase, S., Nakayama, S., Aoki, N., Kobayashi, N. (1992), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37 (1),* 125–134.
Murata, Y., Higuchi, T., Takeda, Y., Morinaga, M., Yukawa, N. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 627–631.
Murata, Y., Morinaga, M., Takeda Y. (1992), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33,* 419–421.
Murata, Y., Morinaga, M., Shimamura, Y., Takeda, Y., Miyazaki, S. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 247–256.
Murayama, Y., Hanada, S., Obara, K., Hiraga, K., Ishida, S. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 1033–1037.
Murayama, Y., Hanada, S., Obara, K. (1993a), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 34,* 325–333.
Murayama, Y., Hanada, S., Obara, K., Hiraga, K. (1993b), *Phil. Mag. A 67,* 251–260.
Murayama, Y., Kumagai, T., Hanada, S. (1993c), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 95–106.
Murray, J. L. (1985), *Int. Met. Rev. 30,* 211–233.
Murray, J. L. (1988), *Metall. Trans. 19 A,* 243–247.
Murthy, A. S., Goo, E. (1993), *Acta Metall. Mater. 41,* 2135–2142.
Murugesh, L., Venkateswara Rao, K. T., DeJonghe, L. C., Ritchie, R. O. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 433–438.
Muto, S., Merk, N., Schryvers, D., Tanner, L. E. (1993a), *Phil. Mag. B 67,* 673–689.
Muto, S., Schryvers, D., Merk, N., Tanner, L. E. (1993b), *Acta Metall. Mater. 41,* 2377–2383.
Nabarro, F. R. N., de Villiers-Filmer, H. L. (1993), *The Physics of Creep–Creep and Creep-Resistant Alloys.* London: Taylor and Francis.
Nachman, J. F., Buehler, W. J. (1954), *J. Appl. Phys. 25,* 307–313.
Nagai, H., Kitagaki, K., Shoji, K. (1987), *J. Less. Common Met. 134,* 275–286.
Nagasawa, A., Kawachi, K. (1971), *J. Phys. Soc. Jpn. 30,* 296.
Nagpal, P., Baker, I. (1990a), *Metall. Trans. 21 A,* 2281–2282.
Nagpal, P., Baker, I. (1990b), *Scr. Metall. Mater. 24,* 2381–2384.
Nagpal, P., Baker, I. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 2577–2580.
Nakagawa, Y. G., Yokoshima, S., Mastuda, K. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153,* 722–725.
Nakajima, H., Nakamura, Y., Koiwa, M., Takasugi, T., Izumi, O (1988), *Scr. Metall. 22,* 507–510.
Nakajima, H., Yasuda, H., Koiwa, M. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 57–61.
Nakamura, F., Takamura, J. (1982), in: *Point Defects and Defect Interactions in Metals:* Takamura, J., Doyama, M., Kiritani, M. (Eds.). Tokyo: University of Tokyo Press, pp. 627–630.
Nakamura, H., Takeyama, M., Yamabe, Y., Kikuchi, M. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 997–1002.
Nakamura, M. (1991), in: *Proc. Int Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 655–659.
Nakamura, M., Kimura, K. (1991), *J. Mater. Sci. 26,* 2208–2214.
Nakamura, M., Sakka, Y. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 4041–4048.
Nakamura, M., Matsumoto, S., Hirano, T. (1990), *J. Mater. Sci. 25,* 3309–3313.
Nakano, T., Umakoshi, Y. (1993), *J. Alloys Compd. 197,* 17–20.
Nakao, Y., Shinozaki, K., Hamada, M. (1991), *ISIJ Int. 31,* 1260–1266.
Nakashima, T., Umakoshi, Y. (1992), *Phil. Mag. Lett. 66,* 317–321.
Nakayama, Y., Mabuchi, H. (1993), *Intermetallics 1,*

41–48.

Nandy, T. K., Mishra, R. S., Banerjee, D. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 569–574.

Nardone, V. C. (1992), *Metall. Trans. 23 A,* 563–572.

Nardone, V. C., Strife, J. R. (1991), *Metall. Trans. 22 A,* 183–189.

Nardone, V. C., Strife, J. R., Prewo, K. M. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 205–210.

Nash, P., Liang, W. W. (1985), *Metal. Trans. 16 A,* 319–322.

Natan, M. (1985), *Mater. Lett. 3,* 319–324.

Natesan, K. (1988), *Oxid. Met. 30,* 53–83.

Nathal, M. V. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 541–563.

Nathrath, N. (1986), *Thyssen Techn. Ber. 1/86,* 110–118.

Nava, F., Ottaviani, G., Riontino, G. (1985), *Mater. Lett. 3,* 311–313.

Nembach, E., Tachikawa, K., Takano, S. (1970), *Phil. Mag. 21,* 869–872.

Nemoto, M., Tian, W. H., Harada, K., Han, C. S., Sano, T. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152,* 247–252.

Nesbitt, J. A., Lowell, C. E. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 107–118.

Nesbitt, J. A., Vinarcik, E. J., Barrett, C. A., Doychak, J. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153,* 561–566.

Nevitt, M. V. (1963), in: *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements:* Beck, P. A. (Ed.). New York: Interscience, pp. 101–178.

Nevitt, M. V. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 217–229.

Newkirk, J. W., Sago, J. A. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 183–189.

Nghiep, D. M., Paufler, P., Krämer, U., Kleinstück, K., Quyen, N. H. (1980), *J. Mater. Sci. 15,* 1140–1146.

Nic, J. P., Zhang, S., Mikkola, D. E. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 697–702.

Nicholls, J. R., Rawlings, R. D. (1977), *J. Mater.Sci. 12,* 2456–2464.

Nicholls, J. R., Stephenson, D. J. (1991), *Met. Mater. 7,* 156–163.

Nicolet, M.-A., Lau, S. S. (1983), in: *VLSI Electronics, Microstructure Science,* Vol. 6: Einspruch, N. G, Larrabee, G. B. (Eds.). New York: Academic, pp. 330–350.

Nieh, T. G., Oliver, W. C. (1989), *Scr. Metall. 23,* 851–854.

Nieh, T. G., Wadsworth, J. (1989), *Scr. Metall. 23,* 871–874.

Nieh, T. G., Wadsworth, J. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 1489–1494.

Nieh, T. G., Wadsworth, J., Liu, C. T. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III. Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc. pp. 743–748.

Nieh, T. G., Wadsworth, J., Liu, C. T. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 453–462.

Nishida, I. (1973), *Phys. Rev. B 7,* 2710–2713.

Nishida, I., Sakata, T. (1978), *J. Phys. Chem. Solids 39,* 499–505.

Nishida, M., Honma, T. (1984), *Scr. Metall. 18,* 1293–1298.

Nishimura, C., Liu, C. T. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 791–794.

Nishimura, C., Liu, C. T. (1992a), *Acta Metall. Mater. 40,* 723–731.

Nishimura, C., Liu, C. T. (1992b), *Mater Sci. Eng. A 152,* 146–152.

Nishiyama, Y., Miyashita, T., Isobe, S., Noda, T. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 557–584.

Nix, W. D., Ilschner, B. (1980), in: *Proc. Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys* (ICSMA 5), Vol. 3: Haasen, P., Gerold, V., Kostorz, G. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 1503–1530.

Noda, Y., Kon, H., Furukawa, Y., Otsuka, N., Nishida, I. A., Masumoto, K. (1992a), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33,* 845–850.

Noda, Y., Kon, H., Furukawa, Y., Nishida, I. A., Masumoto, K. (1992b), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33,* 851–855.

Noebe, R. D., Behbehani, M. K. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 1795–1800.

Noebe, R. D., Lerch, B. A. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27, 1161–1166.*

Noebe, R. D., Lerch, B. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 743–748.

Noebe, R. D., Bowman, R. R., Eldridge, J. I. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 323–331.

Noebe, R. D., Misra, A., Gibala, R. (1991), *ISIJ Int. 31,* 1172–1185.

Nonaka, K., Tanosaki, K., Fujita, M., Chiba, A., Kawabata, T., Izumi, O. (1992), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33,* 802–810.

Norman, J. H., Reynolds, G. H., Brewer, L. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 369–377.

Nosova, G. I., Polyakova, N. A., Novikova, Y. Y. (1986), *Phys. Met. Metall. 61 (3),* 151–164.

Noto, K., Watanabe, K., Muto, Y. (1986), *Sci. Rep. RITU A 33.* 393–414.

Noto, K., Matsukawa, M., Watanabe, K. (1992), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37, 1,* 7–17.

Nourbakhsh, S., Sahin, O., Rhee, W. H., Margolin, H. (1991), *Metall. Trans. 22 A,* 3059–3064.

Nourbakhsh, S., Sahin, O., Rhee, W. H., Margolin,

H. (1993), *Metall. Trans. 24 A*, 435–443.
Nowotny, H. (1963), in: *Electron Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements:* Beck, P. A. (Ed.). New York: Interscience, pp. 179–220.
Nowotny, H. (1972a), in: *Solid State Chemistry:* Roberts, L. E. J. (Ed.). London: Butterworths, pp. 151–188.
Nowotny, H. (1972b), *Angew. Chem. 84*, 973–982.
Nowotny, H., Benesovsky, F. (1967), in: *Phase Stability in Metals and Alloys:* Rudman, P. S., Stringer, J., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, pp. 319–336.
Oblak, J. M., Paulonis, D. F., Duvall, D. S. (1974), *Metall. Trans. 5*, 143–153.
Ochiai, S., Ueno, M. (1988), *J. Jpn Inst. Met. 52*, 157–162.
Ochiai, S., Oya, Y., Suzuki, T. (1984), *Acta Metall. 32*, 289–298.
Ochiai, S., Uehara, T., Osamura, K. (1986a), *J. Mater. Sci. 21*, 1020–1026.
Ochiai, S., Osamura, K., Uehara, T. (1986b), *J. Mater. Sci. 21*, 1027–1036.
Ochiai, S., Ueno, M., Noguchi, O. (1987), *J. Jpn. Inst. Met. 51*, 686–693.
Ochiai, S., Osamura, K., Ryoji, M. (1988), *ISIJ Int. 28*, 973–978.
Ochiai, S., Shirokura, T., Doi, Y., Kojima, Y. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1106–1112.
Ochiai, S., Yagihashi, M., Osamura, K. (1994), *Intermetallics 2*, 1–7.
Oehring, M., Klassen, T., Bormann, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 873–878.
Oertel, C. G., Krämer, U., Kleinstück, K. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 2585–2589.
Ogishi, H., Makimura, M., Ono, H., Minakata, S. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1168–1171.
Ogurtani, T. (1972), *Metall. Trans. 3*, 421–425.
Oh, M. H., Inui, H., Misaki, M., Kobayashi, M., Yamaguchi, M. (1993a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1001–1006.
Oh, M. H., Inui, H., Misaki, M., Yamaguchi, M. (1993b), *Acta Metall. Mater. 41*, 1939–1949.
Ohba, Y., Sakuma, N. (1989), *Acta Metall. 37*, 2377–2384.
Ohkoshi, T., Isoda, Y., Kaibe, H., Ichida, S., Masumoto, K., Nishida, I. (1988), *Trans. JIM 29*, 756–766.
Ohta, Y., Pettifor, D. G. (1990), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 8189–8194.
Oikawa, H. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 427–432.
Okamoto, H., Chakrabarti, D. J., Laughlin, D. E., Massalski, T. B. (1987), *Bull. Alloy Phase Diagrams 8*, 454–474.
Olowolafe, J. O., Tu, K. N., Angilello, J. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 6316–6320.
Olzi, E., Matacotta, F. C., Setina, P. (1988), *J. Less-Common Met. 139*, 123–132.
Onodera, H., Nakazawa, S., Ohno, K., Yamagata, T., Yamazaki, M. (1991), *ISIJ Int. 31*, 875–881.
Onozuka, T., Ohnishi, N., Hirabayashi, M. (1988), *Metall. Trans. 19 A*, 797–803.
Ormerod, J. (1988), *Met. Mater. 4*, 478–483.
Ortin, J., Manosa, L., Friend, C. M., Planes, A., Yoshikawa, M. (1992), *Phil. Mag. A 65*, 461–475.
Oti, J. A., Yu, K. O. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 505–512.
Otsuka, K., Shimizu, K. (1970), *Scr. Metall. 4*, 469–472.
Otsuka, K., Shimizu, K. (1986), *Int. Met. Rev. 31*, 93–114.
Otsuki, M., Stoloff, N. S. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 325–330.
Packer, C. M. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 235–244.
Padmavardhani, D., Prasad, Y. V. R. K. (1991), *Metall. Trans. 22 A*, 2993–3001.
Paidar, V., Pope, D. P., Yamaguchi, M. (1981), *Scr. Metall. 15*, 1029–1031.
Pajunen, M., Kivilahti, J. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 17–20.
Pak, H.-R., Hsiung, L.-M., Kato, M. (1986), *Phil. Mag. A 53*, 887–896.
Pak, H.-R., Chen, C.-W., Inal, O. T., Okazaki, K., Suzuki, T. (1988), *Mater. Sci. Eng. A 104*, 53–60.
Pak, H. R., Pak, J. S. L., Rigsbee, J. M., Wayman, C. M. (1990), *Mater. Sci. Eng. A 128*, 129–139.
Palm, M. (1990), Dr. rer. nat. Thesis, Universität Dortmund, pp. 1–145.
Pan, Y. C., Chuang, T. H., Yao, Y. D. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 6097–6103.
Parameswaran, V. R., Immarigeon, J.-P., Wallace, W. (1990), *Intermetallics – Canadian Perspective*. Ottawa: National Research Council Canada, pp. 1–43.
Parfitt, L. J., Smialek, J. L., Nic, J. P., Mikkola, D. E. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 727–731.
Paris, D., Lesbats, P., Levy, J. (1975), *Scr. Metall. 9*, 1373–1378.
Park, J.-M., Lee, J.-Y. (1992), *J. Alloys Compd. 182*, 43–54.
Park, J.-M., Kim, Y.-G., Lee, J.-Y. (1993), *J. Alloys Compd. 198*, L19–L23.
Park, J. W., Moon, I. G., Yu, J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 3062–3066.
Parker, S. F. H., Grundy, P. J., Jones, G. A., Briggs, I., Clegg, A. G. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 217–222.
Parthasarathy, T. A., Rao, S. I., Dimiduk, D. M. (1993), *Phil. Mag. A 67*, 643–662.
Parthé, E., Lux, B., Nowotny, H. (1955), *Monatsh. Chem. 86*, 859–867.
Paruchuri, M. R., Massalski, T. B. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 143–149.
Patankar, S. N., Lewandowski, J. J. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 829–834.
Pathare, V., Michal, G. M., Vedula, K., Nathal, M. V. (1987), *Scr. Metall. 21*, 283–288.
Patnaik, P. C. (1989), *Mater. Manuf. Processes 4*, 133–152.
Patrick, D. K., Van Aken, D. C. (1993), *Mater. Res.*

Soc. Symp. Proc. 288, 1135–1141.
Patrick, D. K., Chang, K.-M., Miracle, D. B., Lipsitt, H. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 267–272.
Patten, J. W. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 493–503.
Paufler, P. (1972), *Phys. Status Solidi (b) 52*, K65–K67.
Paufler, P. (1976), in: *Intermetallische Phasen:* Autorenkollektiv. (Ed.). Leipzig: VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, pp. 165–187.
Paufler, P. (1985), *Z. Kristallographie* 170, 144.
Paufler, P., Schulze, G. E. R. (1967), *Phys. Status Solidi 24*, 77–87.
Paufler, P., Schulze, G. E. R. (1978), *Physikalische Grundlagen mechanischer Festkörpereigenschaften.* Braunschweig: Vieweg, pp. 1–135.
Pawelski, O., Hagedorn, K. E., Hop, R. (1994), Steel Res., in press.
Paxton, A. T., Pettifor, D. G. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 529–533.
Peacock, D. K. (1989), *Met. Mater. 5*, 474.
Pearson, W. B. (1958), *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.* London: Pergamon.
Pelegrina, J. L., Ahlers, M. (1992a), *Acta Metall. Mater. 40*, 3205–3211.
Pelegrina, J. L., Ahlers, M. (1992b), *Acta Metall. Mater. 40*, 3221–3227.
Perepezko, J. H. (1991a), *ISIJ Int. 31*, 1080–1087.
Perepezko, J. H. (1991b), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 239–243.
Peretz, M., Zamir, D., Shaltiel, D., Shinar, J. (1979), *Z. Phys. Chem. N. F. 117*, 221–228.
Perevesenzew, A., Lanzel, E., Eder, O. J., Tuscher, E, Weinierl, P. (1988), *J. Less-Common Met. 143*, 39–47.
Perkins, R. A., Chiang, K. T., Meier, G. H. (1988), *Scr. Metall. 22*, 419–424.
Perkins, R. A., Chiang, K. T., Meier, G. H., Miller, R. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 157–170.
Peshev, P., Khristov, M., Gyurov, G. (1989), *J. Less-Common Met. 153*, 15–22.
Petrasek, W. D., McDanels, D. L., Westfall, L. J., Stephens, J. R. (1986), *Met. Prog. 130 (8)*, 27–31.
Petrovic, J. J. (1993), *MRS Bull. 18 (7)*, 35–40.
Petrovic, J. J., Vasudevan, A. K. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 229–240.
Pettifor, D. G. (1988), *Mater. Sci. Technol. 4*, 675–691.
Pettifor, D. G., Aoki, M. (1991), *Phil. Trans. R. Soc. London A 334*, 439–449.
Pettit, F. S. (1967), *Trans. AIME 239*, 1296–1305.
Pettit, F. S., Goward, G. W. (1983), in: *Coatings for High Temperature Applications:* Lang, E. (Ed.). London: Applied Science, pp. 341–359.
Pharr, G. M., Courington, S. V., Wadsworth, J., Nieh, T. G. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 2653–2659.
Piao, M., Miyazaki, S., Otsuka, K., Nishida, N. (1992a), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 337–345.
Piao, M., Miyazaki, S., Otsuka, K. (1992b), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 346–353.
Pickering, F. B. (1976), *Int. Met. Rev. 21*, 227–268.
Pinnel, M. R., Mahajan, S., Bennet, J. E. (1976), *Acta Metall. 24*, 1095–1106.
Pitsch, W., Sauthoff, G. (1992), in: *Steel*, Vol. 1: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Ed.). Berlin: Springer, pp. 1–166.
Pitt, C. D., Rawlings, R. D. (1983), *Met. Sci. 17*, 261–266.
Polvani, R. S., Tzeng, W.-S., Strutt, P. R. (1976), *Metall. Trans. 7 A*, 33–40.
Pontonnier, L., Fruchart, D., Soubeyroux, J. L., Triantafillidis, G., Berthier, Y. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 191–197.
Pope, D. P. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 301–309.
Pope, D. P., Chu, F. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 637–646.
Pope, D. P., Ezz, S. S. (1984), *Int. Met. Rev. 29*, 136–167.
Porz, F., Grathwohl, G. (1984), *KfK-Nachr. 16*, 94–108.
Prado, M., Sado, M., Lovey, F. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 545–548.
Prakash, A., Pool, M. J. (1981), *J. Mater. Sci. 16*, 2495–2500.
Prakash, U., Buckley, R. A., Jones, H. (1991a), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 691–696.
Prakash, U., Buckley, R. A., Jones, H., Sellars, C. M. (1991b), *ISIJ Int. 31*, 1113–1126.
Prakash, U., Buckley, R. A., Jones, H., Greenwood, G. W. (1992), *Phil. Mag. Lett. 65*, 129–132.
Prakash, U., Buckley, R. A., Jones, H. (1993), *Mater. Sci. Technol. 9*, 16–20.
Pregger, B. A., Kircher, T., Khan, A. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 567–572.
Pretorius, R., Chen, M.-C., Ras, H. A. (1985), *Mater. Lett. 3*, 282–286.
Pu, Z., Zhu, D., Zou, D., Zhong, Z. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 213–218.
Quyen, N. H., Paufler, P., Berthel, K.-H., Betram, M., Krämer, U., Nghiep, D. M., San Martin, A., Gladun, A., Kleinstück, K. (1979), *Phys. Status Solidi (a) 56*, 231–236.
Rachinger, W. A., Cottrell, A.-H. (1956), *Acta Metall. 4*, 109–113.
Raghavan, V. (1987), in: *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys*, Part 1: Raghavan, V. (Ed.). Materials Park, OH: ASM.

Rahmel, A., Schwenk, W. (1977), *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*. Weinheim: Verlag Chemie, pp. 193–238.
Rahmel, A., Spencer, P. J. (1991), *Oxid. Met. 35,* 53–68.
Raj, S. V. (1992), *Metall. Trans. 23 A,* 1691–1704.
Raj, S. V., Farmer, S. C. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 647–652.
Raj, S. V., Noebe, R. D., Locci, I. E. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 673–678.
Raj, S. V., Hebsur, M., Locci, I. E., Doychak, J. (1992a), *J. Mater. Res. 7,* 3219–3234.
Raj, S. V., Locci, I. E., Noebe, R. D. (1992b), *Metall. Trans. 23 A,* 1705–1718.
Rajkovic, M., Buckley, R. A. (1981), *Met. Sci. 15,* 21–29.
Raman, A., Schubert, K. (1965), *Z. Metallkd. 56,* 99–104.
Ramesh, R., Vasudevan, R., Pathiraj, B., Kolster, B. H. (1992), *J. Mater. Sci. 27,* 270–278.
Ranganath, S., Dutta, A., Subrahmanyam, J. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1593–1596.
Rao, K. T. V., Odette, G. R., Ritchie, R. O. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 353–361.
Rao, S. I., Dimiduk, D. M., Mendiratta, M. G. (1993), *Phil. Mag. A 68,* 1233–1249.
Ratchev, P., Van Humbeeck, J., Delaey, L. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 231–234.
Ray, R., Ayer, R. (1992), *J. Mater. Sci. 27,* 1642–1650.
Raynor, G. V., Rivlin, V. G. (1983), *Int. Met. Rev. 28,* 211–227.
Reilly, J. J. (1979), *Z. Phys. Chem. N. F. 117,* 155–184.
Reip, C.-P. (1991), Dr rer. nat. Thesis, RWTH Aachen, pp. 1–118.
Reip, C.-P., Sauthoff, G. (1993), *Intermetallics 1,* 159–169.
Reuss, S., Vehoff, H. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 1021–1026.
Reuss, S., Vehoff, H. (1992), in: *Advanced Structural Materials,* Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 313–320.
Reviere, R. D., Noebe, R. D., Oliver, B. F. (1992), *Mater. Lett. 14,* 149–155.
Ricker, R. E., Hall, D. E., Fink, J. L. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 291–296.
Riedel, H (1982), *Met. Sci. 16,* 569–574.
Rigney, J. D., Khadikar, P. S., Lewandowski, J. J., Vedula, K. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 603–608.
Rigney, J. D., Lewandowski, J. J., Mason, L., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 1001–1006.
Rigney, J. D., Singh, P. M., Lewandowski, J. J. (1992), *J. Met. 44 (8),* 36–41.
Roberts, B. W. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 581–613.
Roberts, C. S. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 569–580.
Robertson, I. M. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 1947–1952.
Robertson, I. M., Wayman, C. M. (1984), *Metallography 17,* 43–55.
Rodriguez, A. B., Barth, E. P., Tien, J. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 539–544.
Roh, D. W., Kim, J. W., Cho, T. J., Kim, Y G. (1991), *Mater. Sci. Eng. A 136,* 17–23.
Romasheva, L. F., Krentsis, R. P., Gel'd, P. V. (1980), *Sov. Phys. – Solid State 22,* 365–366.
Ronald, T. M. F. (1989), *Adv. Mater. Processes 5/89,* 29–37.
Rosenkranz, R., Frommeyer, G. (1992), *Z. Metallkd. 83,* 685–689.
Rosenkranz, R., Frommeyer, G., Smarsly, W. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152,* 288–294.
Rösler, J., Valencia, J. J., Levi, C. G., Evans, A. G., Mehrabian, R. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 241–248.
Rowe, R. G. (1990), in: *High Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 375–401.
Rowe, R. G., Huang, S. C. (1988), *Isr. J. Technol. 24,* 255–259.
Rowe, R. G., Skelly, D. W. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 411–416.
Rowe, R. G., Konitzer, D. G., Woodfield, A. P., Chesnutt, J. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 703–708.
Rudy, M. (1986), Dr. Ing. Thesis, RWTH Aachen, pp. 1–122.
Rudy, M., Sauthoff, G. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 327–333.
Rudy, M., Sauthoff, G. (1986), *Mater. Sci. Eng. 81,* 525–530.
Rühle, M., Evans, A. G. (1989), *Prog. Mater. Sci. 33,* 85–167.
Rusovic, N., Henig, E.-T. (1980), *Phys. Status Solidi (a) 57,* 529–540.
Rusovic, N., Warlimont, H. (1975), in: *Shape Memory Effects in Alloys:* Perkins, J. (Ed.). New York: Plenum, pp. 467–476.
Rusovic, N., Warlimont, H. (1977), *Phys. Status Solidi (a) 44,* 609–619.
Rusovic, N., Warlimont, H. (1979), *Phys. Status Solidi 53,* 283–288.
Russell, S. M., Law, C. C., Blackburn, M. J. (1989), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*

III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 627–632.
Ryba, E. (1967), in: *High-Temperature Materials and Technology:* Campbell, I. E., Sherwood, E. M. (Eds.). New York: Wiley, pp. 455–484.
Saada, G., Veyssière, P. (1993a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 411–416.
Saada, G., Veyssière, P. (1993b), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 379–391.
Saburi, T., Nenno, S., Yamamoto, M. (1968), *Trans. JIM 9 Supplement,* 278–283.
Saburi, T., Yoshida, M., Nenno, S. (1984), *Scr. Metall. 18,* 363–366.
Sachs, G., Weerts, J. (1931), *Z. Phys. 67,* 507–515.
Sadananda, K., Feng, C. R. (1993), *J. Met. 45(5),* 45–48.
Saeedvafa, M., Rice, J. R. (1992), *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 1,* 53–71.
Sagib, M., Mehrota, G. M., Weiss, I., Beck, H., Lipsitt, H. A. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24,* 1889–1894.
Saigal, A., Kupperman, D. S. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 2547–2552.
Sainfort, G., Mouturat, P., Pepin, P., Petit, J., Cabane, G., Salesse, M. (1963), *Mem. Sci. Rev. Metall. LX,* 125–134.
Saito, S., Ikeda, K., Ikeda, S., Nagata, A., Noto, K. (1990), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 31,* 415–420.
Saito, S., Kodama, T., Hanada, S. (1993), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 34,* 261–269.
Saka, H., Zhu, Y. M., Kawase, M., Nohara, A., Imura, T. (1985), *Phil. Mag. A 51,* 365–371.
Saka, H., Hayakawa, T., Maruyama, K., Nakamura, M., Mizutani, H., Nakamura, E. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 651–654.
Sakai, T., Hazama, T., Miyamura, H., Kuriyama, N., Kato, A., Ishikawa, H. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 1175–1184.
Sakamoto, H., Sugimoto, K., Nakamura, Y., Tanaka, A., Shimizu, K. (1991), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32,* 128–134.
Sakamoto, K., Yoshikawa, K., Kusamichi, T., Onoye, T. (1992), *ISIJ Int. 32,* 616–624.
Sakata, T., Nishida, I. (1976), *Bull. Jpn. Inst. Met. 15,* 11–21.
Sakata, T., Tokushima, T. (1963), *Trans. Natl. Res. Inst. Met. (Jpn.) 5,* 34–48.
Sampath, S., Tiwari, R., Gudmundsson, B., Herman, H. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1425–1430.
Samsonov, G. V., Vinitskii, I. M. (1980), *Handbook of Refractory Compounds.* New York: IFI/Plenum, pp. 1–155.
San Martin, A., Nghiep, D. M., Paufler, P., Kleinstück, K., Krämer, U., Quyen, N. H. (1980), *Scr. Metall. 14,* 1041–1045.
San Martin, A., Kleinstück, K., Quyen, N. H., Paufler, P. (1983), *Phys. Status Solidi (a) 80,* K171–K173.
Saunders, P. G., Sikka, V. K., Howell, C. R., Baldwin, R. H. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 2365–2370.
Santella, M. L. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 1305–1310.
Saule, F., Ahlers, M., Kropff, F., Rivero, E. B. (1992), *Acta Metall. Mater. 40,* 3229–3238.
Sanders, N., Chandrasekaran, L. (1992), *J. Phase Equilibria 13,* 612–619.
Sauthoff, G. (1973a), *Scr. Metall. 7,* 1041–1042.
Sauthoff, G. (1973b), *Acta Metall. 21,* 273–279.
Sauthoff, G. (1986), *Z. Metallkd. 77,* 654–666.
Sauthoff, G. (1989), *Z. Metallkd. 80,* 337–344.
Sauthoff, G. (1990a), *Z. Metallkd. 81,* 855–861.
Sauthoff, G. (1990b), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 329–352.
Sauthoff, G. (1991a), in: *Proc. Inst. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 371–378.
Sauthoff, G. (1991b), in: *Microstructure and Mechanical Properties of Materials:* Tenckhoff, E., Vöhringer, O. (Eds.). Oberursel: Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, pp. 141–149.
Sauthoff, G. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 525–539.
Sauthoff, G. (1993a), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R. (Ed.). Warrendale, PA: TMS, pp. 845–860.
Sauthoff, G. (1993b), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 205–221.
Sauthoff, G. (1994), in: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice:* Westbrook, J. H., Fleischer, R. L. (Eds.). Chichester, UK: Wiley.
Sauthoff, G., Speller, W. (1982), *Z. Metallkd. 73,* 35–42.
Schaefer, H.-E., Sob, M., Zak, T., Yu, W. Z., Eckert, W., Banhart, F. (1990), *Phys. Rev. B41,* 11869–11874.
Schaefer, H.-E., Würschum, R., Bub, J. (1992), *Mater. Sci. Forum 105–110,* 439–450.
Schaeffer, J. C. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 791–796.
Schäfer, H., Eisenmann, B., Müller, W. (1987), *Angew. Chem. 85,* 871–875.
Schafrik, R. E. (1977), *Metall. Trans. 8A,* 1003–1006.
Schiltz, R. J., Jr., Smith, J. F. (1974), *J. Appl. Phys. 45,* 4681–4685.
Schlapbach, L., Seiler, A., Stucki, F., Zürcher, P., Fischer, P., Schefer, J. (1979), *Z. Phys. Chem. N. F. 117,* 205–220.
Schlatte, G., Pitsch, W. (1976), *Z. Metallkd. 67,* 462–466.
Schlichting, J. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering,* Vol. 6: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 4401–4403.

Schmid, E. E., von Oldenburg, K., Frommeyer, G. (1990), *Z. Metallkd. 81*, 809–815.

Schmidt, B., Nagpal, P., Baker, I. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 755–760.

Schmidt, P. C. (1987), *Struct. Bonding 65*, 92–133.

Schmidt, R. D., Ferris, D. P. (1975), *Wear 32*, 279–289.

Schmidt-Mende, P., Block, G. (1989), in: *The Martensitic Transformation in Science and Technology:* Hornbogen, E., Jost, N. (Eds.). Oberursel: DGM, pp. 245–248.

Schneibel, J. H., Hazzledine, P. M. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 565–581.

Schneibel, J. H., Jenkins, M. G. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 389–393.

Schneibel, J. H., Petersen, G. F., Liu, C. T. (1986), *J. Mater. Res. 1*, 68–72.

Schneibel, J. H., Becher, P. F., Horton, J. A. (1988), *J. Mater. Res. 3*, 1272–1276.

Schneibel, J. H., Horton, J. A., Porter, W. D. (1992a), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 126–131.

Schneibel, J. H., Grahle, P., Rösler, J. (1992b), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 684–690.

Schneibel, J. H., Darolia, R., Lahrman, D. F., Schmauder, S. (1993a), *Metall. Trans. 24 A*, 1363–1371.

Schneibel, J. H., Jenkins, M. G., Maziasz, P. J. (1993b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 549–554.

Schob, O., Nowotny, H., Benesovsky, F. (1962), *Planseeber. Pulvermetall. 10*, 65–71.

Schoeck, G. (1993), *Phil. Mag. Lett. 67*, 193–201.

Schrewelius, N., Magnusson, B. (1966), *Ind. Heat. 33*, 1050–1056.

Schroeder, T. A., Cornelis, I., Wayman, C. M. (1976), *Metall. Trans. 7 A*, 535–541.

Schröer, W., Mecking, H., Hartig, C. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 567–571.

Schröer, W., Hartig, C., Mecking, H. (1993), *Z. Metallkd. 84*, 294–300.

Schubert, K. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 100–120.

Schulson, E. M. (1984), *Int. Metals Rev. 29*, 195–209.

Schulson, E. M. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 193–204.

Schultz, P. A., Davenport, J. W. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 629–634.

Schultz, P. A., Davenport, J. W. (1993), *J. Alloys Compd. 197*, 229–242.

Schulze, G. E. R. (1967), *Metallphysik*. Berlin: Akademie-Verlag, pp. 1–76.

Schulze, G. E. R. (1972), in: *Reinststoffe in Wissenschaft und Technik*. Berlin: Akademie-Verlag, pp. 641–653.

Schulze, G. E. R., Paufler, P. (1972), *Abh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-Naturwiss. Kl. 51 (5)*, 4–24.

Schulze, G. E. R., Leitner, G., Paufler, P. (1973), in: *Redkozemelnye Metally, Splavy i Soednineniya.* Moscow: Nauka, pp. 137–142.

Schulze, K., Müller, G., Petzow, G. (1990), *J. Less-Common Met. 158*, 71–79.

Schumacher, M., Sauthoff, G. (1987), *Z. Metallkd. 78*, 582–589.

Schuster, J. C., Ipser, H. (1990), *Z. Metallkd. 81*, 389–396.

Schwartz, D. S., Lederich, R. J., Deuser, D. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1075–1080.

Schwarz, R. B., Desch, P. B., Srinivasan, S., Nash, P. (1992), *Nanostruct. Mater. 1*, 37–42.

Schwarzkopf, P., Kieffer, R. (1953), *Refractory Hard Metals.* New York: Macmillan, pp. 1–426.

Seeger, J., Mecking, H. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 13–18.

Segui, C., Cesari, E., Van Humbeek, J. (1991), *Mater Trans. Jpn. Inst. Met. 32*, 898–904.

Semiatin, S. L., Nekkanti, R., Alam, M. K., McQuay, P. A. (1993), *Metall. Trans. 24 A*, 1295–1306.

Sen Gupta, R., Chatterjee, S. (1986), *J. Phys. F16*, 733–738.

Sepiol, B., Vogl, G. (1993), *Phys. Rev. Lett. 71*, 731–734.

Sha, W., Cerezo, A., Smith, G. D. W. (1993), *Metall. Trans. 24 A*, 1251–1265.

Shaffer, P. T. B. (1964), *Materials Index.* New York: Plenum, pp. 1–740.

Shah, D. M., Anton, D. L. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 733–738.

Shah, D. M., Anton, D. L. (1992a), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 402–409.

Shah, D. M., Anton, D. L. (1992b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 385–398.

Shah, D. M., Anton, D. L. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 755–764.

Shah, D. M., Anton, D. L., Musson, C. W. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 333–340.

Shah, M., Pettifor, D. G. (1993), *J. Alloys Compd. 197*, 145–152.

Shan, A., Lin, D. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 95–99.

Shankar, S., Seigle, L. L. (1978), *Metall. Trans. 9 A*, 1467–1476.

Shannette, G. W., Smith, J. F. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 79–82.

Shao, Y., Gu, S., Chen, N. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 585–

589.
Sharp, J. H. (1991), *Met. Mater. 7*, 349–354.
Shashikala, H. D., Suryanarayana, S. V., Murthy, K. S. N. (1989), *J. Less-Common Met. 155*, 23–29.
Shea, M., Castagne, A., Stoloff, N. S. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 609–616.
Shechtman, D., Jacobson, L. A. (1975), *Metall. Trans. 6 A*, 1325–1328.
Shechtman, D., Blackburn, M. J., Lipsitt, H. A. (1974), *Metall. Trans. 5*, 1373–1381.
Sherby, O. D., Burke, P. M. (1967), *Prog. Mater. Sci. 13*, 325–390.
Sherman, M., Vedula, K. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 1974–1980.
Shida, Y., Anada, H. (1993), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 34*, 236–242.
Shih, D. S., Scarr, G. K., Wasielewski, G. E. (1989), *Scr. Metall. 23*, 973–978.
Shimizu, K., Tadaki, T. (1992), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 165–177.
Shimokawa, T., Hosomi, M., Inui, H., Yamaguchi, M. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 661–665.
Shindo, D., Kikuchi, M., Hirabayashi, M., Hanada, S., Izumi, O. (1988), *Trans. JIM 29*, 956–961.
Shindo, D., Yoo, M. H., Hanada, S., Hiraga, K. (1991), *Phil. Mag. A 64*, 1281–1290.
Shirai, Y., Yamaguchi, M. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 173–181.
Shondi, S., Hoagland, R. G., Hirth, J. P. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 103–107.
Shull, R. D., Cline, J. P. (1990), *High Temp. Sci. 26*, 95–117.
Shyue, J., Hou, D.-H., Johnson, S., Aindow, M., Fraser, H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 573–578.
Sicking, G., Jungblut, B. (1983), *Surf. Sci. 127*, 255–270.
Sicking, G., Magomedbekov, E., Hempelmann, R. (1981), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85*, 686–692.
Sigl, L. S., Mataga, P. A., Dalgleish, B. J., McMeeking, R. M., Evans, A. G. (1988), *Acta Metall. 36*, 945–953.
Sikka, V. K. (1988), in: *2nd International SAMPE Metals and Metals Processing Conference*, Vol. 2 – *Space Age Metals Technology:* Froes, F. H., Cull, R. A. (Eds.). Covina, CA: SAMPE, pp. 62–75.
Sikka, V. K. (1989), *Mater. Manufact. Processes 4*, 1–24.
Sikka, V. K. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 505–520.
Sikka, V. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 907–912.
Sikka, V. K., Baldwin, R. H., Reinshagen, J. H., Knibloe, J., Wright, R. N. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 901–906.
Sikka, V. K., Viswanathan, S., McKamey, C. G. (1993 a), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, Pa: TMS, pp. 483–491.
Sikka, V. K., Viswanathan, S., Vyas, S. (1993 b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 971–976.
Silverman, R. (1956), WADC Technical Report 53–190, 1–41.
Simmons, J. P., Rao, S. I., Dimiduk, D. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 335–342.
Singh, A., Khokle, W. S. (1987), *Phys. Status Solidi (a) 100*, K25–K29.
Sinha, A. K. (1973), *Prog. Mater. Sci. 15*, 79–181.
Sizek, H. W., Gray, G. T., III (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 1855–1860.
Skolozdra, R. V., Gladyshevskii, E. I., Kripyakevich, P. I. (1966 a), *Ukrain. Fiz. Zhur. 11 (2)*, 206–208.
Skolozdra, R. V., Gladyshevskii, E. I., Yarmolyuk, Y. P. (1966 b), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal. (5)*, 148–151.
Slama, G., Vignes, A. (1972), *J. Less-Common Met. 24*, 189–202.
Sluiter, M., De Fontaine, D., Guo, X.-Q., Podloucky, R., Freeman, A. J. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 10460–10476.
Sluiter, M., Turchi, P. E. A., Pinski, F. J., Stocks, G. M. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 1–8.
Smathers, D. B. (1990), in: *Metals Handbook* – Vol. 2: *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials:* Davis, J. R., Allen, P., Lampman, S. R., Zorc, T. B., Henry, S. D., Daquila, J. L., Ronke, A. W., Jakel, J., O'Keefe, K. L. (Eds.). Materials Park, OH ASM, pp. 1060–1076.
Smialek, J. L., Hehemann, R. F. (1973), *Metall. Trans. 4*, 1571–1575.
Smialek, J. L., Humphrey, D. L. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 1763–1768.
Smialek, J. L., Doychak, J., Gaydosh, D. J. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 83–96.
Smialek, J. L., Doychak, J., Gaydosh, D. J. (1990 a), *Oxid. Met. 34*, 259–275.
Smialek, J. L., Gedwill, M. A., Brindley, P. K. (1990 b), *Scr. Metall. Mater. 24*, 1291–1296.
Smirnova, S. V., Meshkov, L. L. (1986), *Phys. Met. Metall. 61 (5)*, 189–192.
Smith, L. S., Aindow, M., Loretto, M. H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 477–482.
Smith, T. R., Kallingal, C. G., Rajan, K., Stoloff, N. S. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1389–1393.
Snead, C. L., Jr., Bussière, J. F. (1985), *Phil. Mag. A 52*, 441–450.
Soboyejo, W. O., Venkateswara Rao, K. T., Sastry, S. M. L., Ritchie, R. O. (1993), *Metall. Trans. 24 A*, 385–600.

Somenkov, V. A., Shilstein, S. S. (1979), *Z. Phys. Chem. N. F. 117*, 125–144.
Sondhi, S., Hoagland, R. G., Hirth, J. P., Brimhall, J. L., Charlot, L. A., Bruemmer, S. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 453–458.
Soscia, G. B., Wright, R. N. (1986), *Metall. Trans. 17A*, 519–525.
Sowers, S., Banko, A., Bennett, D., Nesbit, S., Craft, A. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 273–276.
Sprengel, W., Denkinger, M., Mehrer, H. (1994), *Intermetallics 2*, 127–135, 137–146.
Sridharan, S., Nowotny, H. (1983), *Z. Metallkd. 74*, 468–472.
Srinivasan, S. R., Schwarz, R. B. (1992), *J. Mater. Res. 7*, 1610–1613.
Srinivasan, S. R., Schwarz, R. B., Embury, J. D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1099–1104.
Sriram, S., Vasudevan, V. K., Dimiduk, D. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 737–742.
Stadelmaier, H. H., Henig, E.-T., Schneider, G., Petzow, B. (1988), *Z. Metallkd. 79*, 313–319.
Stadelmaier, H. H., Henig, E.-T., Petzow, G. (1991), *Z. Metallkd. 82*, 163–168.
Stalmans, R., Van Humbeeck, J., Delaey, L. (1992a), *Acta Metall. Mater. 40*, 501–511.
Stalmans, R., Van Humbeeck, J., Delaey, L. (1992b), *Acta Metall. Mater. 40*, 2921–2931.
Stalmans, R., Van Humbeeck, J., Delaey, L. (1992c), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 289–293.
Steinhorst, M. (1989), Dr.-Ing. Thesis, Universität Dortmund.
Steinhorst, M. (1992), *J. Alloys Compd. 186*, 177–185.
Steinhorst, M., Grabke, H. J. (1989), *Mater. Sci. Eng. A120*, 55–59.
Steinhorst, M., Grabke, H. J. (1990), *Z. Metallkd. 81*, 732–738.
Stekly, J., Gregory, E. (1994), in: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Vol. 2: Westbrook, J. H., Fleischer, R. L. (Eds.). Chichester, UK: Wiley, in press.
Stepanov, A. P., Skripov, A. B. (1982), *Phys. Met. Metall. 53 (6)*, 166–168.
Stephens, J. R. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 381–395.
Stephens, J. R. (1990), *Adv. Mater. Processes 4/90*, 35–38.
Stöckel, D. (1989), in: *The Martensitic Transformation in Science and Technology:* Hornbogen, E., Jost, N. (Eds.). Oberursel: DGM, pp. 223–230.
Stocks, G. M., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Butler, W. H., Sterne, P., Temmerman, T. M., Györffy, B. L., Johnson, D. D., Gonis, A., Zhang, X.-G., Turchi, P. E. A. (1987), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 15–26.
Stocks, G. M., Shelton, W. A., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Ginatempo, B., Barbieri, A., Györffy, B. L., Johnson, D. D., Staunton, J. B., Turchi, P. E. A., Sluiter, M. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 15–36.
Stoeckel, D. (1990), *Adv. Mater. Processes 10/90*, 33–42.
Stoloff, N. S. (1984), *Int. Metals. Rev. 29*, 123–135.
Stoloff, N. S. (1989), *Int. Mater. Rev. 34*, 153–183.
Stoloff, N. S. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 257–277.
Stoloff, N. S., Davies, R. G. (1964), *Acta Metall. 12*, 473–485.
Stoloff, N. S., Davies, R. G. (1966), *Prog. Mater. Sci. 13*, 3–84.
Stoloff, N. S., Duquette, D. J. (1993), *J. Met. 45 (12)*, 30–35.
Stoloff, N. S., Choe, S. J., Rajan, K. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26*, 331–336.
Stoloff, N. S., Smith, T. R., Castagna, A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 59–70.
Stonehouse, A. J., Marder, J. M. (1990), in: *Metals Handbook*. Vol. 2 – *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials:* Davis, J. R., Allen, P., Lampman, S. R., Zorc, T. B., Henry, S. D., Daquila, J. L., Ronke, A. W., Jakel, J., O'Keefe, K. L. (Eds.). Materials Park, OH: ASM, pp. 683–687.
Stonehouse, A. J., Paine, R. M., Beaver, W. W. (1960), in: *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 297–319.
Stoner, S. L., Oliver, W. C. Mukherjee, A. K. (1992), *Mater. Sci. Eng. A153*, 465–469.
Strangwood, M., Bennett, M. J., Hippsley, C. A., Tweed, J. H. (1992), in: *Advanced Structural Materials*, Vol. 2: Clyne, T. W., Withers, P. J. (Eds.). London: The Institute of Materials, pp. 340–348
Strnat, K. J. (1990), *Proc. IEEE 78*, 923–946.
Strum, M. J., Henshall, G. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1093–1098.
Strutt, P. R., Dodd, R. A. (1970), in: *Ordered Alloys – Structural Applications and Physical Metallurgy:* Kear, B. H., Sims, C. T., Stoloff, N. S., Westbrook, J. H. (Eds.). Baton Rouge, LA: Claitor's Publ. Div., pp. 475–504.
Strutt, P. R., Kear, B. H. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 279–292.
Strutt, P. R., Polvani, R. S. (1973), *Scr. Metall. 7*, 1221–1226.
Strutt, P. R., Polvani, R. S., Ingram, J. C. (1976), *Metall. Trans. 7A*, 23–31.
Stucke, M. A., Dimiduk, D. M., Hazzledine, P. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 471–476.
Subrahmanyam, J., Annapurna, J. (1986), *Oxid. Met. 26*, 275–294.
Subramanian, P. R., Simmons, J. P. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 231–236.
Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G., Miracle, D. B., Dimiduk, D. M. (1990a), in: *Intermetallic*

Matrix Composites: Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 147–154.

Subramanian, P. R., Miracle, D. B., Mazdiyasni, S. (1990b), *Metall. Trans. 21 A,* 539–545.

Suganuma, K. (1993), *J. Alloys Compd. 197,* 29–34.

Sun, J., Lin, D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 349–354.

Sun, Z. Q., Huang, Y. D., Yang, W. Y., Chen, G. L. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 885–890.

Suryanarayana, C., Froes, F. H., Rowe, R. G. (1991), *Int. Mater. Rev. 36,* 85–123.

Suyama, R., Hashimoto, K. (1992), in: *Basic Technologies for Future Industries: The 3rd Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments:* RIMCOF (Ed.). Tokyo: Japan Industrial Technology Association (JITA), pp. 141–149.

Suyama, R., Kimura, M., Hashimoto, K. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 681–689.

Suzuki, K., Lin, X. (1993), *J. Alloys Compd. 193,* 7–10.

Suzuki, K., Takeuchi, S. (1993), *Intermetallics 1,* 21–27.

Suzuki, M., Nutt, S. R., Aikin, R. M., Jr. (1992), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273,* 267–274.

Suzuki, T., Mishima, Y., Miura, S. (1989), *ISIJ Int. 29,* 1–23.

Suzuki, T., Goto, M., Yoshihara, M., Tanaka, R. (1991), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32,* 1017–1023.

Svedberg, R. C. (1976), in: *Properties of High Temperature Alloys:* Foroulis, Z. A., Pettit, F. S. (Eds.). Princeton: The Electrochemical Society, pp. 331–362.

Szaruga, A., Rothenflue, L., Srinivasan, R., Lipsitt, H. A. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 1565–1570.

Tachikawa, K., Terada, M., Endo, M. (1992), *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37,* 1, 108–115.

Tadaki, T., Takamori, M., Shimizu, K. (1987), *Trans. JIM 28,* 120–128.

Takahashi, S., Umakoshi, Y. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 93–97.

Takahashi, T., Oikawa, H. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 721–726.

Takasugi, T. (1991a), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 403–416.

Takasugi, T. (1991b), *Acta Metall. Mater. 39,* 2157–2167.

Takasugi, T. (1991c), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 713–718.

Takasugi, T., Izumi, O. (1985a), *Acta Metall. 33,* 33–38.

Takasugi, T., Izumi, O. (1985b), *Acta Metall. 33,* 39–48.

Takasugi, T., Izumi, O. (1985c), *Acta Metall. 33,* 49–58.

Takasugi, T., Izumi, O. (1985d), *Acta Metall. 33,* 1247–1258.

Takasugi, T., Izumi, O. (1986), *Acta Metall. 34,* 607–618.

Takasugi, T., Izumi, O. (1988), *J. Mater. Sci. 23,* 1265–1273.

Takasugi, T., Izumi, O. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 391–411.

Takasugi, T., Yoshida, M. (1991a), *J. Mater. Sci. 26,* 3032–3040.

Takasugi, T., Yoshida, M. (1991b), *J. Mater. Sci. 26,* 3517–3525.

Takasugi, T., Yoshida, M. (1992), *Phil. Mag. A 65,* 613–624.

Takasugi, T., Yoshida, M. (1993), *Phil. Mag. A 67,* 447–462.

Takasugi, T., Hirakawa, S., Izumi, O., Ono, S., Watanabe, S. (1987), *Acta Metall. 35,* 2015–2026.

Takasugi, T., Takazawa, M., Izumi, O. (1990a), *J. Mater. Sci. 25,* 4226–4230.

Takasugi, T., Takazawa, M., Izumi, O. (1990b), *J. Mater. Sci. 25,* 4231–4238.

Takasugi, T., Tsurisaki, K., Izumi, O., Ono, S. (1990c), *Phil. Mag. A 61,* 785–800.

Takasugi, T., Izumi, O., Yoshida, M. (1991a), *J. Mater. Sci. 25,* 2941–2948.

Takasugi, T., Izumi, O., Yoshida, M. (1991b), *J. Mater. Sci. 26,* 1173–1178.

Takasugi, T., Rikukawa, S., Hanada, S. (1991c), *Scr. Metall. Mater. 25,* 889–894.

Takasugi, T., Suenaga, H., Izumi, O. (1991d), *J. Mater. Sci. 26,* 1179–1186.

Takasugi, T., Yoshida, M., Hanada, S. (1991e), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 615–620.

Takasugi, T., Rikukawa, S., Hanada, S. (1992a), *Acta Metall. Mater. 40,* 1895–1906.

Takasugi, T., Yoshida, M., Kawabata, T. (1992b), *Phil. Mag. A 65,* 29–40.

Takasugi, T., Kishino, J., Hanada, S. (1993a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 459–464.

Takasugi, T., Kishino, J., Hanada, S. (1993b), *Acta Metall. Mater. 41,* 1009–1020.

Takasugi, T., Kishino, J., Hanada, S. (1993c), *Acta Metall. Mater. 41,* 1021–1031.

Takeuchi, S., Hashimoto, T., Shibuya, T. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 645–649.

Takeuchi, S., Hashimoto, T., Shibuya, T. (1992), *J. Mater. Sci. 27,* 1380–1384.

Takeyama, M., Liu, C. T. (1991), *Mater. Sci. Eng.*

A 132, 61–66.
Takeyama, M., Liu, C. T. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 538–547.
Takeyama, M., Liu, C. T., Sparks, C. J., Jr. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 871–875.
Takeyama, M., Kumagai, T., Nakamura, M., Kikuchi, M. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 167–176.
Tammann, G. (1903), *Z. Anorg. Chem. 37*, 303–313.
Tammann, G. (1906), *Z. Anorg. Chem. 49*, 113–121.
Tammann, G. (1932), *Lehrbuch der Metallkunde*. Leipzig: Leopold Voss, pp. 1–536.
Tammann, G., Dahl, K. (1923), *Z. Anorg. Chem. 126*, 104–112.
Tamura, K. (1961), *J. Jpn. Soc. Powder Metall. 8*, 113–120.
Tan, Y., Shinoda, T., Mishima, Y., Suzuki, T. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 757–762.
Taniguchi, S., Shibata, T. (1987), *Oxid. Met. 28*, 155–164.
Taniguchi, S., Shibata, T. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*. Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 17–30.
Taniguchi, S., Shibata, T., Itoh, S. (1991 a), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32*, 151–156.
Taniguchi, S., Shibata, T., Takeuchi, K. (1991 b), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32*, 299–301.
Tanner, L. E., Pelton, A. R., VanTendeloo, G., Schryvers, D., Wall, M. E. (1990), *Scr. Metall. Mater. 24*, 1731–1736.
Tassa, O., Testani, C., Lecoze, J., Lefort, A. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 573–577.
Tawancy, H. M. (1991), *Metall. Trans. 22 A*, 3067–3071.
Thier, M. (1989), in: *The Martensitic Transformation in Science and Technology:* Hornbogen, E., Jost, N. (Eds.). Oberursel: DGM, pp. 353–360.
Thom, A. J., Kim, Y., Akinc, M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 1037–1042.
Thoma, D. J., Perepezko, J. H. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 105–112.
Thomas, O., Madar, R., Senateur, J. P., Laborde, O. (1987), *J. Less-Common Met. 136*, 175–182.
Thompson, A. W. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 578–583.
Thompson, A. W. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 947–952.
Thompson, A. W., Pollock, T. M. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1139–1146.
Thornton, P. H., Davies, R. G., Johnston, T. L. (1970), *Metall. Trans. 1*, 207–218.
Threadgill, P. L., Baeslack III, W. A. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 1021–1025.
Tichelaar, F. D., Schapink, F. W. (1991), *Phil. Mag. A 63*, 207–224.
Tichelaar, F. D., Schapink, F. W., Li, X. (1992), *Phil. Mag. A 65*, 913–929.
Tien, J. K., Vignoul, G. E., Barth, E. P., Kopp, M. W. (1992), in: *Structural and Phase Stability of Alloys:* Morán-López, J. L. (Ed.). New York: Plenum, pp. 1–17.
Ting, J.-M. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 677–682.
Tiwari, R., Herman, H., Sampath, S. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 807–813.
Togano, K., Kumakura, H., Takeuchi, T., Tachikawa, K. (1992). *Sci. Rep. Tohoku Univ. 37*, 1, 18–25.
Tokizane, M., Fukami, T., Inaba, T. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1088–1092.
Tolpygo, V. K., Grabke, H. J. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 747–752.
Tomizuka, I. (1992), in: *Basic Techologies for Future Industries: The 3rd Symposium on High-Performance Materials for Severe Environments:* RIMCOF (Ed.). Tokyo: Japan Industrial Technology Association (JITA), pp. 133–140.
Tortorelli, P. F., DeVan, J. H. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 573–577.
Tortorelli, P. F., DeVan, J. H., McKamey, C. G., Howell, M. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 361–366.
Triantafillidis, G., Pontonnier, L, Fruchart, D., Wolfers, P., Soubeyroux, J. L. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 183–190.
Trumble, K. P., Rühle, M. (1990), *Z. Metallkd. 81*, 749–755.
Tsau, C. H., Jang, J. S. C., Yeh, J. W. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 264–268.
Tsuchida, K., Tsudo, H., Kato, A. (1989), *J. Mater. Sci. Lett. 7*, 1269–1270.
Tsujimoto, T., Hashimoto, K. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 391–396.
Tsujimoto, T., Hashimoto, K., Nobuki, M. (1992), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 989–1003.
Tu, K. N., Hammer, W. N., Olowolafe, J. O. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 1663–1668.
Tu, K. N., Ottaviani, G., Gösele, U., Föll, H. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 758–763.
Turchi, P. E. A., Finel, A. (1991), *J. Less-Common Met. 168*, 103–113.
Turchi, P. E. A., Sluiter, M., Pinski, F. J., Johnson, D. D., Stocks, G. M. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 215–219.
Uchida, H., Ohtani, Y., Ozawa, M., Kawahata, T.,

Suzuki, T. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 983–996.

Uchida, M., Bjurström, H., Suda, S., Matsubara, Y. (1986), *J. Less-Common Met. 119*, 63–74.

Uenishi, K., Sugimoto, A., Kobayashi, K. F. (1992), *Z. Metallkd. 83*, 241–245.

Ullrich, H.-J., Reinhold, U., Däbritz, S., Paufler, P., Kleinstück, K., Pietrass, B. (1978), *Phys. Status Solidi (a) 49*, 323–330.

Ulvensoen, J. H., Rorvik, G., Kyvik, T., Pettersen, K., L'Estrade, L. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 707–713.

Umakoshi, Y., Nakano, T. (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 1155–1161.

Umakoshi, Y., Yamaguchi, M. (1980), *Phil. Mag. 41*, 573–588.

Umakoshi, Y., Yamaguchi, M. (1981), *Phil. Mag. A 44*, 711–715.

Umakoshi, Y., Yamaguchi, M., Yamane, T. (1985), *Phil. Mag. A 52*, 357–367.

Umakoshi, Y., Yamaguchi, M., Yamane, T. (1986), *Phil. Mag. A 53*, 221–232.

Umakoshi, Y., Yamaguchi, M., Yamane, T., Hirano, T. (1988), *Phil. Mag. A 58*, 651–666.

Umakoshi, Y., Yamaguchi, M., Sakagami, T., Yamane, T. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1599–1603.

Umakoshi, Y., Hirano, T., Sakagami, T., Yamane, T. (1990a), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 111–129.

Umakoshi, Y., Sakagami, T., Hirano, T., Yamane, T. (1990b), *Acta Metall. Mater. 38*, 909–915.

Umakoshi, Y., Nakashima, T., Yamane, T., Senba, H. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 639–643.

Umakoshi, Y., Nakano, T., Yamane, T. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 81–88.

Umakoshi, Y., Nakano, T., Sumimoto, K., Maeda, Y. (1993a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 441–446.

Umakoshi, Y., Nakano, T., Takenaka, T., Sumimoto, K., Yamane, T. (1993b), *Acta Metall. Mater. 41*, 1149–1154.

Urwank, P., Wieser, E., Hässner, A., Kaufmann, C., Lippmann, H., Melzer, I. (1985), *Phys. Status Solidi (a) 90*, 463–469.

Valiev, R. Z., Gayanov, R. M., Yang, H. S., Mukherjee, A. K. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25*, 1945–1950.

van der Straten, J. M., Bastin, G. F., van Loo, F. J. J., Rieck, G. D. (1976), *Z. Metallkd. 67*, 152–157.

Van Humbeek, J., Delaey, L. (1989), in: *The Martensitic Transformation in Science and Technology:* Hornbogen, E., Jost, N. (Eds.). Oberursel: DGM, pp. 15–25.

van Loo, F. J. J., Rieck, G. D. (1973), *Acta Metall. 21*, 61–71.

Vanderschaeve, G., Sarrazin, T., Escaig, B. (1979), *Acta Metall. 27*, 1251–1260.

Vandervoort, R. R., Mukherjee, A. K., Dorn, J. E. (1966), *Trans. ASM 59*, 930–944.

Varin, R. A., Winnicka, M. B., Virk, I. S. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 117–124.

Vedula, K. (1989), *Mater. Manuf. Processes 4*, 39–59.

Vedula, K. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 901–926.

Vedula, K., Stephens, J. R. (1987a), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* II: Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc. pp. 381–391.

Vedula, K., Stephens, J. R. (1987b), *Met. Powder Rep. 42 (2)*, 84–91.

Vedula, K., Pathare, V., Aslanidis, I., Titran, R. H. (1985), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys:* Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.). Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 411–421.

Vehoff, H. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 299–320.

Vehoff, H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 71–82.

Vehoff, H., Reuss, S., Vogt, W., Specht, P. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 657–663.

Venkkateswara, Rao, K. T., Soboyejo, W. O., Ritchie, R. O. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 2249–2257.

Vennégues, P., Cadeville, M. C., Pierron-Bohnes, V., Afyouni, M. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 2199–2213.

Verhoeven, J. D., Lee, J. H., Laabs, F. C., Jones, L. L. (1991), *J. Phase Equilibria 12*, 15–23.

Verlinden, B., Delaey, L. (1988a), *Acta Metall. 36*, 1771–1779.

Verlinden, B., Delaey, L. (1988b), *Metall. Trans. 19 A*, 207–216.

Veyssière, P. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1028–1048.

Veyssière, P. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T, Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 165–175.

Veyssière, P., Noebe, R. (1992), *Phil. Mag. A 65*, 1–13.

Vidoz, A. E., Lazarevic, D. P., Cahn, R. W. (1963), *Acta Metall. 11*, 17–33.

Vignoul, G. E., Sanchez, J. M., Tien, J. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 739–744.

Villars, P., Calvert, L. D. (1991), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.*

Materials Park, OH: ASM.
Villars, P., Mathis, K., Hulliger, F. (1989), in: *The Structures of Binary Compounds:* de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–104.
Vincent, M., Wachtel, E., Predel, B. (1988), *Z. Metallkd. 79,* 330–335, 416.
Virk, I. S., Varin, R. A. (1992), *Metall. Trans. 23 A,* 617–625.
Viswanadham, R. K., Whittenberger, J. D., Mannan, S. K., Sprissler, B. (1988), in: *High Temperature/High Performance Composites:* Lemkey, F. D., Fishman, S. G., Evans, A. G., Strife, J. R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 89–94.
Viswanathan, S., Shelton, B. R., Wright, J. K., Sikka, V. K. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29,* 589–594.
Vogl, G., Sepiol, B. (1994), *Acta Metall. Mater.*, in press.
Von Keitz, A., Sauthoff, G. (1991), poster at the 10th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Münster.
Von Keitz, A., Sauthoff, G. (1992), presentation at the DGM Annual Meeting, Hamburg.
von Mises, R. (1928), *Z. Angew. Math. Mech. 8,* 161–185.
von Oldenburg, K., Frommeyer, G., Schmid, E., Henning, W. (1990), in: *Advanced Aluminium and Magnesium Alloys:* Khan, T., Effenberg, G. (Eds.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 477–484.
Vyas, S., Viswanathan, S., Sikka, V. K. (1992), *Scr. Metall. Mater. 27,* 185–190.
Wachtel, E., Bahle, J. (1987), *Z. Metallkd. 78,* 229–232.
Wagner, R., Es-Souni, M., Chen, D., Dogan, B., Seeger, J., Beaven, P. A. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 1007–1012.
Wakao, S., Sawa, H., Furukawa, J. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 1219–1226.
Wallace, W. E., Craig, R. S. (1967), in: *Phase Stability in Metals and Alloys:* Rudman, P. S., Stringer, J., Jaffee, R. I. (Eds.). New York: McGraw-Hill, pp. 255–272.
Wallow, F., Neite, G., Schröer, W., Nembach, E. (1987), *Phys. Status Solidi (a) 99,* 483–490.
Walston, W. S., Darolia, R. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 237–242.
Walston, W. S., Field, R. D., Dobbs, J. R., Lahrman, D. F., Darolia, R. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 523–532.
Walter, J. L., Cline, H. E. (1970), *Metall. Trans. 1,* 1221–1229.
Wan, X. J., Zhu, J. H., Jing, K. L. (1992a), *Scr. Metall. Mater. 26,* 473–477.
Wan, X. J., Zhu, J. H., Jing, K. L. (1992b), *Scr. Metall. Mater. 26,* 479–484.
Wang, C. C., Akbar, S. A. (1993), in: *Diffusion in Ordered Alloys and Intermetallic Compounds:* Fultz, B., Cahn, R. W., Gupta, D. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 3–20.
Wang, L., Arsenault, R. J. (1991), *Metall. Trans. 22 A,* 3013–3018.
Wang, W. K., Wang, Y. J., He, S. A., Iwasaki, H. (1988), *Z. Phys. B69,* 481–484.
Warlimont, H., Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H. (1974), *J. Mater. Sci. 9,* 1545–1555.
Wasilewski, R. J. (1966), *Trans. AIME 236,* 455–457.
Watanabe, K. (1991), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32,* 292–298.
Watanabe, S., Nakamura, Z., Hanada, S., Sato, T., Izumi, O. (1984), *Trans. JIM 25,* 477–486.
Watari, T., Takasu, T., Shirouzu, K., Kato, A. (1986), *J. Mater. Sci. Lett. 5,* 179–180.
Waterstrat, R. M. (1990), *J. Met. 42 (3),* 8–14.
Waterstrat, R. M., Okabe, T. (1994), in: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice,* Vol. 2: Westbrook, J. H., Fleischer, R. L. (Eds.). Chichester, UK: Wiley, in press.
Watson, R. E., Bennet, L. H. (1984), *Acta Metall. 32,* 477–489.
Watson, R. E., Bennet, L. H. (1985), *Scr. Metall. 19,* 535–538.
Watts, D. C. (1992), in: *Materials Science and Technology,* Vol. 14: *Medical and Dental Materials:* Williams, D. F. (Ed.). Weinheim: VCH, pp. 211–258.
Weatherill, A. E., Gill, B. J. (1988), *Met. Mater. 4,* 551–555.
Weaver, M. L., Guy, S. L., Stone, R. K., Kaufman, M. J. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 163–168.
Webb, G., De Bussac, A., Antolovich, S. D. (1993a), *Metall. Trans. 24 A,* 397–401.
Webb, G., Juliet, P., Lefort, A. (1993b), *Scr. Metall. Mater. 28,* 769–772.
Weber, C. H., Yang, J. Y., Löfvander, J. P. A., Levi, C. G., Evans, A. G. (1993), *Acta Metall. Mater. 41,* 2681–2690.
Wehrmann, R. (1956), in: *High-Temperature Technology:* Campbell, I. E. (Ed.). New York: Wiley, pp. 151–170.
Wehrmann, R. (1967), in: *High-Temperature Materials and Technologies:* Campbell, I. E., Sherwood, E. M. (Eds.). New York: Wiley, pp. 399–430.
Wein, M., Levin, L., Nadiv, S. (1978), *Phil. Mag. A 38,* 81–96.
Welsch, G., Kahveci, A. I. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 207–218.
Wernick, J. H. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 197–216.
Wert, J. A., Parker, E. R., Zackay, V. F. (1979), *Metall. Trans. 10 A,* 1313–1322.
Westbrook, J. H. (1956), *J. Electrochem. Soc. 103,* 54–63.
Westbrook, J. H. (1960a), in: *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.).

New York: Wiley, pp. 1–70.
Westbrook, J. H. (1960 b), in: *High Temperature Technology.* New York: McGraw-Hill, pp. 113–128.
Westbrook, J. H. (1965), in: *High-Strength Materials:* Zackay, V. F. (Ed.). New York: Wiley, pp. 724–768.
Westbrook, J. H. (1967), in: *Intermetallic Compounds:* Westbrook, J. H. (Ed.). New York: Wiley, pp. 3–14.
Westbrook, J. H. (1970), in: *Ordered Alloys – Structural Applications and Physical Metallurgy:* Kear, B. H., Sims, C. T., Stoloff, N. S., Westbrook, J. H. (Eds.). Baton Rouge, LA: Claitor's Publ. Div., pp. 1–24.
Westbrook, J. H. (1974), in: *Order–Disorder Transformations in Alloys:* Warlimont, H. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 494–539.
Westbrook, J. H. (1977), *Metall. Trans. 8 A,* 1327–1360.
Westbrook, J. H. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 1–15.
Westbrook, J. H., Wood, D. L. (1964), *J. Nucl. Mater. 12,* 208–215.
Westwood, A. R. C. (1990), *Mater. Sci. Technol. 6,* 958–961.
Wetzig, K., Wittig, H. (1972), *Phys. Status Solidi (a) 9,* K1–K3.
Wever, H. (1992), *Defect Diffus. Forum 83,* 55–72.
Wever, H., Hünecke, J., Frohberg, G. (1989), *Z. Metallkd. 80,* 389–397.
Whang, S. H., Hahn, Y. D. (1993), *Phil. Mag. A 68,* 183–192.
Wheeler, R., Vasudevan, V. K., Fraser, H. L. (1990), *Phil. Mag. Lett. 62,* 143–151.
Whittenberger, J. D. (1985), *Mater. Sci. Eng. 73,* 87–96.
Whittenberger, J. D. (1986), *Mater. Sci. Eng. 77,* 103–113.
Whittenberger, J. D. (1987), *Mater. Sci. Eng. 85,* 91–99.
Whittenberger, J. D., Viswanadham, R. K., Mannan, S. K., Kumar, K. S. (1989), *J. Mater. Res. 4,* 1164–1171.
Whittenberger, J. D., Arzt, E., Luton, M. J. (1990 a), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 211–218.
Whittenberger, J. D., Gaydosh, D. J., Kumar, K. S. (1990 b), *J. Mater. Sci. 25,* 2771–2776.
Whittenberger, J. D., Reviere, R., Noebe, R. D., Oliver, B. F. (1992a), *Scr. Metall. Mater. 26,* 987–992.
Whittenberger, J. D., Arzt, E., Luton, M. J. (1992 b), *Scr. Metall. Mater. 26,* 1925–1930.
Wiedeman, K. E., Sankaran, S. N., Clark, R. K., Wallace, T. A. (1989), in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics:* Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 195–206.
Wiedemeier, H., Singh, M. (1992), *J. Mater. Sci. 27,* 2974–2978.
Wiederhorn, S. M. (1984), *Annu. Rev. Mater. Sci. 14,* 373–403.
Willems, J. J. G., Buschow, K. H. J. (1987), *J. Less-Common Met. 129,* 13–30.
Wilson, D. F., Cavin, O. B. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 85–88.
Winnicka, M. B., Varin, R. A. (1993), *Metall. Trans. 24 A,* 935–946.
Withers, J. C., Shiao, H.-C., Loutfy, R. O., Wang, P. (1991), *J. Met. 43 (8),* 36–39.
Wittenauer, J., Bassi, C., Walser, B. (1989), *Scr. Metall. 23,* 1381–1386.
Wittmer, M., Seidel, T. E. (1978), *J. Appl. Phys. 49,* 5827–5830.
Wittmer, M., Ting, C.-Y., Tu, K. N. (1983), *J. Appl. Phys. 54,* 699–704.
Wolfenden, A., Griffin, R. B., Kharbat, E. T., Underhill, M. A., Goelz, F. R., Jr., Wickstrom, S. N. (1989), in: *Materials Architecture:* Bilde-Sorensen, J. B., Hansen, N., Jensen, D. J., Leffers, T., Lilholt, H., Pedersen, O. B. (Eds.). Roskilde: Riso National Laboratory, pp. 605–610.
Wolfenstine, J., Kim, H. K., Earthman, J. C. (1992), *Scr. Metall. Mater. 26,* 1823–1828.
Woodward, C., MacLaren, J. M., Dimiduk, D. M. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 171–176.
Wright, J. K., Wright, R. N., Moore, G. A. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28,* 501–506.
Wright, R. N. (1977), *Metall. Trans. 8 A,* 2024–2025.
Wright, R. N., Bok, K. A. (1988), *Metall. Trans. 19 A,* 1125–1126.
Wright, R. N., Ho, J. C. (1986), *Metall. Trans. 17 A,* 401–405.
Wu, J. S., Beaven, P. A., Wagner, R., Hartig, C., Seeger, J. (1989), in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys* III: Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 761–766.
Wu, J. S., Beaven, P. A., Wagner, R. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 207–212.
Wu, M. H., Wayman, C. M. (1991), *Scr. Metall. Mater. 25,* 1635–1640.
Wu, S.-K., Lin, R. Y. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 1031–1036.
Wu, T.-C., Sass, S. L. (1993 a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 217–222.
Wu, T.-C., Sass, S. L. (1993 b), *Scr. Metall. Mater. 28,* 1287–1292.
Wu, Z. L., Pope, D. P. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 107–116.
Wu, Z. L., Pope, D. P., Vitek, V. (1990 a), *Scr. Metall. Mater. 24,* 2187–2190.
Wu, Z. L., Pope, D. P., Vitek, V. (1990 b), *Scr. Metall. Mater. 24,* 2191–2196.
Wu, Z. L., Pope, D. P., Vitek, V. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 487–492.
Wu, Z. L., Pope, D. P., Vitek, V. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288,* 447–452.
Wunderlich, W., Machon, L., Sauthoff, G. (1992), *Z. Metallkd. 83,* 679–684.

Wunderlich, W., Kremser, T., Frommeyer, G. (1993), *Acta Metall. Mater. 41*, 1791–1799.
Wunnike-Sanders, W. (1993), Dr. Ing. Thesis, RWTH Aachen, pp. 1–123.
Wunnike-Sanders, W., Sauthoff, G. (1994), unpublished report, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, FRG.
Wurzwallner, K., Clemens, H., Schretter, P., Bartels, A., Koeppe, C. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 867–872.
Xiao, H., Baker, I. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1411–1416.
Xiao, L., Abbaschian, R. (1992), *Metall. Trans. 23 A*, 2863–2872.
Xie, C. Y., Jiang, B. H., Hu, G. X. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1101–1105.
Xu, D., Wang, D., Zhou, W., Yang, H., Lin, D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 817–822.
Yagisawa, K., Yoshikawa, A. (1979), *Z. Phys. Chem. N. F. 117*, 79–87.
Yamada, H., Shimizu, M. (1986), *J. Phys. F 16*, 1039–1050.
Yamada, Y., Taya, M., Watanabe, R. (1993), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 34*, 254–260.
Yamagata, T., Yoshida, H. (1973), *Mater. Sci. Eng. 12*, 95–100.
Yamaguchi, M. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1127–1133.
Yamaguchi, M. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8*, 299–307.
Yamaguchi, M., Inui, H. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 127–142.
Yamaguchi, M., Umakoshi, Y. (1990), *Prog. Mater. Sci. 34*, 1–148.
Yamaguchi, M., Umakoshi, Y., Yamane, T. (1987), *Phil. Mag. A 51*, 301–315.
Yamaguchi, M., Shirai, Y., Umakoshi, Y. (1988), in: *Dispersion Strengthened Aluminium Alloys:* Kim, Y.-W., Griffith, W. M. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 721–739.
Yamaguchi, M., Nishitani, S. R., Shirai, Y. (1990), in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics:* Whang, S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 63–90.
Yamaguchi, M., Shirai, Y., Inui, H. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 131–139.
Yamamoto, T. (1980), in: *The Development of Sendust and Other Ferromagnetic Alloys:* Yamamoto, T. (Ed.). Chiba: Committee of Academic Achievements, pp. 1–6.
Yamamoto, T., Utsushikawa, Y. (1977), *J. Coll. Ind. Technol., Nihon Univ. 10*, 17–30.
Yan, M., Vitek, V., Ackland, G. J. (1992), in: *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour:* Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, pp. 335–353.
Yan, P., Wallach, E. R. (1993), *Intermetallics 1*, 83–97.
Yaney, D. L., Nix, W. D. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 3088–3098.
Yang, H. S., Jin, P., Mukherjee, A. K. (1992). *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 33*, 38–44.
Yang, H. S., Lee, W. B., Mukherjee, A. K. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 69–76.
Yang, J.-M., Jeng, S. M. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 139–146.
Yang, J.-M., Jeng, S. M., Yang, C. J., Anton, D. L. (1990), in: *Intermetallic Matrix Composites:* Anton, D. L., Martin, P. L., Miracle, D. B., McMeeking, R. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 385–392.
Yang, R., Leake, J. A., Cahn, R. W. (1992a), *Mater. Sci. Eng. A 152*, 227–236.
Yang, R., Saunders, N., Leake, J. A., Cahn, R. W. (1992b), *Acta Metall. Mater. 40*, 1553–1562.
Yang, R., Leake, J. A., Cahn, R. W. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 489–494.
Yang, S. S., Vasudevan, V. K. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 731–736.
Yang, W. S., Mikkola, D. E. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 161–165.
Yasuda, H., Takasugi, T., Koiwa, M. (1991a), in: *Proc. Int Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 33–37.
Yasuda, H., Takasugi, T., Koiwa, M. (1991b), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 32*, 48–51.
Yasuda, H., Takasugi, T., Koiwa, M. (1992), *Acta Metall. Mater. 40*, 381–387.
Yasuda, K. (1991), in: *Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials:* Williams, D., Cahn, R. W., Bever, M. B. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 197–205.
Yavari, A. R., Baro, M. D., Fillion, G., Surinach, S., Gialanella, S., Clavaguera-Mora, M. T., Desré, P., Cahn, R. W. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 81–86.
Ye, H. Q., Li, D. X., Kuo, K. H. (1985), *Phil. Mag. A 51*, 829–837.
Yegorushkin, V. Y., Kulmentyev, A. I., Rubin, P. E., (1985), *Phys. Met. Metall. 60 (3)*, 1–7.
Yonezu, I., Fujitani, S., Furukawa, A., Nasako, K., Yonesaki, T., Saito, T., Furukawa, N. (1991), *J. Less-Common Met. 168*, 201–209.
Yoo, M. H. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 11–20.
Yoo, M. H., Fu, C. L. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1049–1062.
Yoo, M. H., Fu, C. L. (1992), *Mater. Sci. Eng. A 153*, 470–478.
Yoo, M. H., Fu, C. L. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 283–292.
Yoo, M. H., Horton, J. A., Liu, C. T., (1988), *Acta*

Metall. 36, 2935–2946.

Yoo, M. H., Takasugi, T., Hanada, S., Izumi, O. (1990), *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met. 31*, 435–442.

Yoo, M. H., Fu, C. L., Lee, J. K. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 545–554.

Yoshida, M., Takasugi, T., (1991a), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 403–407.

Yoshida, M., Takasugi, T. (1991b), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 273–278.

Yoshida, M., Takasugi, T. (1992), *Phil. Mag. A65*, 41–52.

Yoshihara, M., Suzuki, T., Tanaka, R. (1991), *ISIJ Int. 31*, 1201–1206.

Yoshimi, K., Hanada, S. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 475–482.

Zakrevskiy, I. G., Kokorin, V. V., Shevchenko, A. D. (1986), *Phys. Met. Metall. 61 (2)*, 199–202.

Zeng, K., Hämäläinen, M., Lilius, K. (1993), *CALPHAD 17*, 101–107.

Zeumer, B., Sauthoff, G. (1992), paper at the DGM Annual Meeting in Hamburg.

Zeumer, B., Von Keitz, A., Sauthoff, G. (1991), in: *2. Symposium Materialforschung des BMFT:* Jülich, KFA-PLR, pp. 2397–2399.

Zhang, M.-X., Hsieh, K.-C., Chang, Y. A. (1992a), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 273*, 103–112.

Zhang, M.-X., Hsieh, K.-C., DeKock, J., Chang, Y. A. (1992b), *Scr. Metall. Mater. 27*, 1361–1366.

Zhang, T., Li, Y., Zheng, Z., Zhu, Y. (1991), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* IV: Johnson, L. A., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.). Pittsburgh, PA: MRS, pp. 137–142.

Zhang, W., Chen, G., Wang, Y., Sun, Z. (1993), *Scr. Metall. Mater. 28*, 1113–1118.

Zhang, Y., Lin, D. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 611–616.

Zhang, Y., Toun, S. C., Crimp, M. A. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 379–384.

Zhang, Y. G., Xu, Q., Chen, C. Q. (1991), in: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties* (JIMIS-6): Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 39–43.

Zhao, L., Baker, I., George, E. P. (1993), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 288*, 501–506.

Zhou, B., Chou, Y. T., Liu, C. T. (1993), *Intermetallics 1*, 217–255.

Zhou, X. W., Hsu, T. Y. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 1041–1044.

Zhu, J. H., Wan, X. J., Wu, Y. (1993), *Scr. Metall. Mater. 29*, 429–432.

Zinov'eva, G. P., Romasheva, L. F., Saperov, V. A., Gel'd, P. V. (1984), *Sov. Phys. – Solid State 26*, 2115–2117.

Zwicker, U., Pack, D., Blaufelder, C. (1979), *Z. Metallkd. 70*, 514–521.

一般阅读资料

Baker, J., Darolia, R., Whittenberger, J. D., Yoo, M. H. (Eds.) (1993), *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V.* Pittsburgh, PA: Materials Research Society.

Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.) (1993), *Structural Intermetallics.* Warrendale, PA: TMS.

Dimiduk, D. M., Miracle, D. B., Ward, C. H. (1992), *Mater. Sci. Technol. 8*, 367–375.

Engell, H.-J., von Keitz, A., Sauthoff, G. (1991), in: *Advanced Structural and Functional Materials:* Bunk, W. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 91–132.

Fleischer, R. L. (1991), in: *Proc. Int. Symp. Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties (JIMIS-6):* Izumi, O. (Ed.). Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 157–164.

Izumi, O. (1989), *Mater. Trans., JIM 30*, 627–638.

Liu, C. T., Stiegler, J. O., Froes, F. H. (1990), in: *Metals Handbook, Vol. 2: Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special Purpose Materials.* Materials Park: ASM, pp. 913–942.

Liu, C. T., Cahn, R. W., Sauthoff, G. (Eds.) (1992), *Ordered Intermetallics – Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour.* Dordrecht: Kluwer.

Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment: Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Eds.). Weinheim: VCH. The series comprises 19 Volumes. Gerold, V. (Ed.) (1992), *Vol. 1. Structure of Solids;* Haasen, P. (Ed.) (1991) *Vol. 5. Phase Transformations in Materials;* Mughrabi, H. (Ed.) (1992); *Vol. 6. Plastic Deformation and Fracture of Materials.* This book is derived from K. H. Matucha (Ed.) (1995); *Vol. 8. Structure and Properties of Nonferrous Alloys.*

Paufler, P. (1976), in: *Intermetallische Phasen.* Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, pp. 165–187.

Westbrook, J. H. (1993), in: *Structural Intermetallics:* Darolia, R., Lewandowski, J. J., Liu, C. T., Martin, P. L., Miracle, D. B., Nathal, M. V. (Eds.). Warrendale, PA: TMS, pp. 1–5.

Yamaguchi, M., Umakoshi, Y. (1990), *Prog. Mater. Sci. 34*, 1–148.

索 引